



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Kemian tekniikan koulutusohjelma

Sonja Kouva

Ammoniakki-TPD-mittaustulosten käyttö kinetiikan määrittämisessä

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 26.8.2009.

Valvoja

Professori Outi Krause

Ohjaaja

TkT Jaana Kanervo



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta
Koulutusohjelma: Kemian tekniikka

DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ

Tekijä Sonja Kouva	
Diplomityön nimi Ammoniakki-TPD-mittaustulosten käyttö kinetiikan määrittämisessä	
Tiivistelmä <p>Lämpötilaohjelmoidulla desorptiolla (temperature-programmed desorption, TPD) voidaan tutkia huokoisten materiaalien, kuten katalyyttien, pintapaikkojen määrää, vahvuutta ja adsorptio-desorptiokinetiikkaa. Käyttämällä adsorbaattina ammoniakia voidaan tutkia katalyyttien happopaikkoja. Tässä työssä tutkittavana katalyyttinä on H-ZSM-5-zeoliitti (Si/Al-suhde 45,5), ja tavoitteena on käyttää ammoniakki-TPD-mittaustuloksia kinetiikan määrittämiseen. Ammoniakin ja H-ZSM-5-zeoliitin vuorovaikutuksesta tiedetään, että ammoniakki adsorboituu zeoliitin alumiinipaikkoihin. Käytettävissä olleessa koejärjestelyssä käytettiin TPD-menetelmälle tyypillisen kantajakaasuvirtauksen sijaan alipainetta, minkä vuoksi tulosten tulkinta poikkeaa virtaussysteemistä.</p> <p>Ammoniakki-TPD-mittaustuloksia voidaan käyttää desorptiokinetiikan määrittämisessä. TPD-tulosten mallinnuksessa on kirjallisuuden mukaan käytetty mikrokineettistä mallinnusta, Monte Carlo -simulointia ja useita muita menetelmiä. Tässä työssä muodostettiin mikrokineettinen malli, jossa huokosdiffuusio ja takaisinadsorptio otettiin huomioon. TPD-kokeet tehtiin Technische Universität Münchenissä, Saksassa. Mallinnetuissa kokeissa käytettiin kahta partikkelikokoa ja kolmea eri lämmitysnopeutta (yhteensä viisi TPD-koea), jotta tutkittavasta systeemistä saadaan mahdollisimman monipuolisesti tietoa.</p> <p>Mallinnustulosten perusteella H-ZSM-5-zeoliitilla on kahdentyyppisiä adsorptiopaikkoja, joista toisen osuus pintapaikoista on noin 80 % ja toisen noin 20 %. Määrältään suuremman adsorptiopaikkatyyppin desorption aktivoitumisenergia on noin 80 kJ/mol ja määrältään pienemmän adsorptiopaikkatyyppin desorption aktivoitumisenergia noin 40 kJ/mol. Kissinger- ja Friedman-analyysit antoivat mallinnuksen kanssa samansuuntaisia tuloksia.</p>	
Työn valvoja Professori Outi Krause	Työn ohjaaja TkT Jaana Kanervo
Professuuri Teknillinen kemia	Koodi KE-40
Sivumäärä 71 (+ 4)	Kieli Suomi
Avainsanat NH ₃ -TPD, H-ZSM-5, kinetiikka, mallinnus	Päiväys 26.8.2009



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ABSTRACT OF MASTER'S THESIS
Faculty of Chemistry and Materials Sciences
Degree Programme: Chemical Technology

Author

Sonja Kouva

Title of Thesis

Extraction of kinetics using ammonia TPD data

Abstract

Temperature-programmed desorption (TPD) can be used to study porous materials such as catalysts: the amount and strength of surface sites and their adsorption-desorption kinetics. Using ammonia as an adsorbate, acidic surface sites can be investigated. The catalyst studied in this work is zeolite H-ZSM-5 (Si/Al ratio 45.5) and the aim of this work is to determine kinetics using ammonia TPD results. It is known that ammonia adsorbs onto the aluminium sites of the zeolite surface. The set-up available uses vacuum instead of a carrier gas flow typical for TPD, therefore the interpretation of the results differs from that of a flow system. Ammonia TPD measurements can be used in determination of desorption kinetics. According to literature, TPD modeling has been carried out with microkinetic modeling, Monte Carlo simulations and several other methods. In this study, a microkinetic model with intraparticle diffusion and readsorption phenomena was derived. TPD measurements were carried out at Technische Universität München, in Munich, Germany. The modeled experiments were done using two particle fractions and three heating rates (altogether five experiments) to obtain information of the system as extensively as possible.

Modeling revealed the best fitting model to be the one with two types of adsorption sites on the H-ZSM-5 surface: (1) approx. 80 % of sites with the desorption energy of around 80 kJ/mol and (2) approx. 20 % of sites with the desorption energy of around 40 kJ/mol. Kissinger and Friedman analyses and our modeling gave similar results.

Supervisor

Professor Outi Krause

Instructor

Jaana Kanervo, D. Sc. (Tech.)

Chair

Industrial Chemistry

Chair code

KE-40

Pages

71 (+ 4)

Language

Finnish

Keywords

NH₃-TPD, H-ZSM-5, kinetics, modeling

Date

26 August 2009

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty 5.1.-26.8.2009 Teknillisen korkeakoulun Biotekniikan ja kemian tekniikan laitoksella Teknillisen kemian tutkimusryhmässä. Diplomityössä käytetty koeaineisto saatiin Technische Universität Münchenin Lehrstuhl für Technische Chemie 2:sta.

Haluan kiittää työni valvojaa, professori Outi Krausea, hänen asiantuntevista kommentistaan sekä mahdollisuudesta työskennellä Teknillisen kemian tutkimusryhmässä. Haluan lämpimästi kiittää työni ohjaajaa, TkT Jaana Kanervoa, hänen aktiivisesta ohjauksestaan niin mallinnus- kuin kirjoitusvaiheessakin sekä hänen kannustuksestaan ja arvokkaista kommentistaan. Kiitos myös koko Teknillisen kemian tutkimusryhmälle mukavasta työilmapiiristä.

Aloittaessani opinnot Teknillisessä korkeakoulussa diplomityön valmistuminen oli jotain niin kaukaista, etten siitä oikein uskaltanut haaveillakaan. Haaveistani on kuitenkin tulossa totta, ja siitä haluan kiittää läheisiäni, ystäviäni ja opiskelutovereitani heidän tuestaan ja kannustuksestaan koko opintojeni ajan.

Otaniemessä, 26. elokuuta 2009



Sonja Kouva

Sisältö

1 Johdanto	10
I Kirjallisuusosa	12
2 Lämpötilaohjelmoitu desorptio, tulosten tulkinta ja mallintaminen	13
2.1 Lämpötilaohjelmoidut menetelmät	15
2.2 TPD-tulosten kvalitatiivinen tulkinta	17
2.3 TPD-tulosten kvantitatiivinen tulkinta	17
2.4 TPD-tulosten mallintaminen	19
3 Zeoliitit ja niiden happamuuden tutkiminen	23
3.1 Zeoliitit	23
3.1.1 Rakenne	24
3.1.2 Luokittelu ja ominaisuudet	24
3.1.3 Tuotanto ja käyttö	26
3.2 Happamuuden määritelmät	27
3.3 Happamuuden karakterisointi	28
3.3.1 Indikaattorin adsorptio ja happo-emästitraus	28
3.3.2 Infrapunaspektroskopia	29
3.3.3 Adsorboituneen emäksen lämpötilaohjelmoitu desorptio	29
3.3.4 Muut spektroskopiset menetelmät	30
3.3.5 Kalorimetria	31
3.3.6 Katalyyttiset reaktiot	31
3.4 Zeoliittien happamuus	32
3.5 H-ZSM-5-zeoliitti ja ammoniakkin vuorovaikutus sen kanssa	33
4 Ammoniakki-TPD, tulosten tulkinta ja mallintaminen	36
4.1 Ammoniakki-TPD-tulosten kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen tulkinta	37
4.2 Ammoniakki-TPD:n mallintaminen ja saadut mallinnustulokset	39
4.2.1 Käytetyt mallinnusmenetelmät	39
4.2.2 Saadut mallinnustulokset	42
4.2.3 Kommentteja käytetyistä mallinnustavoista ja mallinnuksen ra- portoinnista	43

5 Kirjallisuusosan yhteenveto	44
II Tutkimusosa	45
6 Ammoniakki-TPD-kokeet ja niiden mallintaminen	47
6.1 Kokeiden suoritus	47
6.2 Mittaustulosten esikäsittely	49
6.3 TPD-systeemin ja zeoliittipartikkelin kuvaus	49
6.3.1 Reaktorin ja partikkelisysteemin kuvaus	50
6.3.2 Adsorptio-desorptiomallit ja huokosdiffuusio	53
6.4 TPD-kokeiden simulointi ja parametrien estimointi	54
7 Ammoniakki-TPD-tulokset	57
7.1 Kvalitatiivinen tarkastelu	57
7.2 Kvantitatiivinen tarkastelu	59
7.3 Mallinnustulokset	60
8 Tulosten tarkastelu	66
9 Johtopäätökset	71
10 Jatkotutkimusehdotukset	72
Viitteet	73
A Kinetiikan ja partikkelin diskretoinnin johto	81

Lyhenteet

AAS	atomiabsorptiospektrometria, atomic absorption spectrometry
CSTR	sekoitussäiliöreaktori, continuous stirred-tank reactor
DFT	tiheysfunktionaaliteoria, density functional theory
EFAL	runkorakenteen ulkopuolinen alumiini, extra-framework aluminium
FCC	leijukatalyyttinen krakkaus, fluid-catalytic cracking
IR	infrapunaspektroskopia, infrared spectroscopy
ITPD	portaittainen TPD, intermittent TPD
MFI	zeoliittirakenne, esim. ZSM-5 ja silikaliitti
MS	massaspektrometria, mass spectrometry
NMR	ydinmagneettinen resonanssispektroskopia, nuclear magnetic resonance spectroscopy
QE-TPDA	kvasitasapainotettu lämpötilaohjelmoitu desorptio ja adsorptio, quasi-equilibrated temperature-programmed desorption and adsorption
T-atomi	tetraedrin keskusatomi
TCD	lämmönjohtokykydetektori, thermal conductivity detector
TPD	lämpötilaohjelmoitu desorptio, temperature-programmed desorption
TPO	lämpötilaohjelmoitu hapetus, temperature-programmed oxidation
TPR	lämpötilaohjelmoitu pelkistys, temperature-programmed reduction
TPRS	lämpötilaohjelmoitu pintareaktio, temperature-programmed surface reaction
TPS	lämpötilaohjelmoitu rikitys, temperature-programmed sulfidation
TST	siirtymätilateoria, transition-state theory
UV	ultravioletti

Symbolit

β	lämmitysnopeus, °C/min
θ	pinnan peittoaste, 0...1
ϵ_p	partikkelin huokoisuus, porositeetti, (-)
ρ_p	partikkelin tiheys, g/cm ³
A	Arrheniuksen vakio, frekvenssitekijä
a_i	komponentin i aktiivisuus, (-)
D	diffusiviteetti, cm ² /s
d	huokoshalkaisija, Å
D_i	sidoksen i vahvuus
D_e	efektiivinen diffusiviteetti, cm ² /s
d_p	partikkelin halkaisija, cm
E_a	adsorption aktivoitumisenergia, kJ/mol
E_{AnM}	atomin A adsorption vahvuus pinnalle, jossa on n kappaletta metalliatomeita (M)
E_d	desorption aktivoitumisenergia, kJ/mol
E_f	diffuusion aktivoitumisenergia, kJ/mol
$f'(\theta)$	desorboituvan komponentin pinnan peittoastefunktio
f_i	komponentin i aktiivisuuserroin, (-)
h	Planckin vakio, 6,626069·10 ⁻³⁴ Js
ΔH_a	adsorptioentalpia, kJ/mol
H_0	Hammettin happamuusfunktio
K	adsorption tasapainovakio
k	reaktionopeusvakio
k_a	adsorptionopeusvakio, cm ³ /(μmol·s)
k_B	Boltzmannin vakio, 1,38065·10 ⁻²³ J/K
k_d	desorption nopeusvakio, 1/s
$k_{d,ref}$	desorption nopeusvakio referenssilämpötilassa, 1/s

$k_{f,ref}$	efektiivinen diffusiviteetti referenssilämpötilassa, cm^2/s
M	partikkelin diskretoinnin hilapisteiden lukumäärä
m_{cat}	katalyytin massa, mg
N	koepisteiden lukumäärä
np	estimoitavien parametrien lukumäärä
N_{tot}	adsorptiokapasiteetti, $\mu\text{mol}/\text{mg}$
Q_a	adsorptiolämpö, kJ/mol
Q_i''	komponentin i partitiofunktio yksikköpinta-alaa kohden
R	moolinen kaasuvakio, $8,31451 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
r_A	komponentin A reaktionopeus
r_d	desorptionopeus
R_p	partikkelin säde, cm
SSE	optimoinnin kohdefunktio, $(\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mg}))^2$
t	aika, s
t_{id}	adsorptio- ja desorptiovaiheen välinen huuhtelu- tai vakumointiaika, h
T	lämpötila, K tai $^{\circ}\text{C}$
T_M	desorptiomaksimin lämpötila, K tai $^{\circ}\text{C}$
T_{ref}	reparametrisoidun Arrheniuksen yhtälön referenssilämpötila, K
y_{calc}	simuloitu ammoniakivirtaus katalyyttimäärää kohden, $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mg})$
y_{exp}	mitattu ammoniakivirtaus katalyyttimäärää kohden, $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mg})$
z	partikkelin radiaalikoordinaatti, (-)
\AA	1 ångström, 0,1 nm
*	adsorboitunut
‡	siirtymätilakompleksi

Luku 1

Johdanto

Zeoliitit ovat happamuutensa [1], myrkyttömyytensä [2], ympäristöystävällisyytensä [2] ja edullisen hintansa [3] vuoksi kiinnostava katalyyttimateriaali. Happamuutta voidaan tutkia useilla eri menetelmillä, joista saadaan erilaista informaatiota [4–6]. Happaman zeoliitin ja emäksisten molekyylien vuorovaikutusta tutkimalla voidaan esimerkiksi määrittää tietyn zeoliitin sopivuus jonkin reaktion katalyysiin. Happamuuden johdosta voidaan tutkia myös zeoliitti-emässysteemin termodynamiikkaa ja kinetiikkaa.

Yksi mielenkiintoisista zeoliitti-emäspareista on H-ZSM-5 ja ammoniakki. Erityisen kiinnostavaksi tutkimuskohteeksi tämän parin tekee se, että H-ZSM-5 on lupaava katalyytti esimerkiksi typen oksidien poistoon pakokaasuista [7]. Tässä prosessissa ammoniakki pelkistää katalyytin avulla selektiivisesti typen oksidit vedeksi ja typeksi. Prosessista käytetään nimitystä selektiivinen katalyyttinen pelkistys (*engl.* selective catalytic reduction, SCR) [7]. Typen oksidien poisto pakokaasuista on yhä tärkeämpää alati kiristyvän EU-lainsäädännön myötä [8], uusissa raskaan liikenteen ajoneuvoissa on jo nyt käytössä erillinen ammoniakki- tai ureasäiliö typen oksidien pelkistystä varten. Käytössä olevassa katalyytissä on vanadiinioksidia, joka on haihtuessaan myrkyllinen jo 650 °C:n lämpötilassa [9], joten korvaavat katalyytit ovat tarpeen.

H-ZSM-5-zeoliitin ja ammoniakin adsorptio-desorptiovuorovaikutuksen tutkiminen on tärkeää siksi, että typen oksidien pelkistymisen oletetaan tapahtuvan kaasufaasissa olevan typpidioksidin ja adsorboituneen ammoniakin välillä [9]. Ammoniakki pitää siis saada pysymään zeoliittipinnalla, jotta katalyyttinen pelkistysreaktio voisi tapahtua. Adsorptio-desorptioilmiötä voidaan tutkia kemisorptiomittausten lisäksi lämpötilaohjelmoidulla desorptiolla (TPD). TPD-menetelmä on transienttimenetelmä, jolla saadaan vakiotilakokeisiin nähden suuri mittaustulosmäärä koetoimintaan

käytettyyn aikaan suhteutettuna [10]. TPD-koetuloksia mallintamalla voidaan saada estimaatit sekä adsorption että desorption kineettisille parametreille. Kineettisiä malleja parametreineen voidaan käyttää apuna prosessioptimoinnissa, jolla voidaan saavuttaa sekä ajallisia että taloudellisia säästöjä.

Tämän työn kirjallisuusosassa perehdytään zeoliittimateriaaleihin niiden rakenteesta ja valmistuksesta aina käyttötarkoituksiin ja katalyyttisiin ominaisuuksiin asti, kiinteiden, huokoisten materiaalien happamuuden tutkimiseen yleensä sekä lämpötilaohjelmoituun desorptioon ja sen mallinnukseen. Painopisteinä ovat erityisesti TPD-mallinnusmenetelmät, ammoniakki-TPD sekä H-ZSM-5-zeoliitin ja ammoniakin vuorovaikutus. Tutkimusosan tavoitteena on muodostaa mikrokineettinen malli ammoniakin lämpötilaohjelmoidulle desorptiolle H-ZSM-5-zeoliitilta ja vakuumi-TPD-mittaustuloksia käyttäen estimoida adsorption ja desorption sekä partikkelin sisäisen diffuusion kineettisiä parametreja sekä arvioida parametrien luotettavuutta ja fysikaalista järkevyyttä.

Osa I

Kirjallisuusosa

Luku 2

Lämpötilaohjelmoitu desorptio, tulosten tulkinta ja mallintaminen

Heterogeenisesti katalysoitujen reaktioiden voidaan tulkita koostuvan viidestä vaiheesta: diffuusio pinnalle, adsorptio, pintareaktio, desorptio ja diffuusio pinnalta [11], näiden lisäksi myös diffuusio pinnalla voi olla merkittävä. Adsorptio ja desorptio ovat täten tärkeitä vaiheita heterogeenisissä katalyyttisissä reaktioissa ja niitä voidaan tutkia useilla menetelmillä. Adsorptiossa kiinteään aineeseen (adsorbentti, S) adsorboituva kaasumainen komponentti (adsorbaatti, A) muodostaa sidoksen pinnan kanssa:



Desorptiossa adsorbentin ja adsorbaatin välinen sidos purkautuu. Sidoksen luonteesta riippuen adsorptiota kutsutaan joko fysi- tai kemisorptioksi [12]. Fysisorptio on kemisorptiota heikompi sitoutumistapa, joka perustuu van der Waals -voimiin. Kemisorptiossa tapahtuu elektroninsiirtoa, jolloin muodostuu kemiallisia sidoksia ja voimakas vuorovaikutus. Vannice [12] ilmoittaa fysisorption tapahtuvan lähellä adsorbaatin kiehumispistettä tai sitä alhaisemmissa lämpötiloissa ja kemisorption puolestaan reilusti kiehumispistettä korkeammissa lämpötiloissa. Fysisorption avulla voidaan selvittää katalyytin kokonaispinta-ala ja huokoskokojakauma, ja kemisorptiota voidaan käyttää metallipinta-alan määrittämiseen [13].

Laidlerin [11] mukaan kemisorptio on yleensä aktivoitu ja sen aktivoitumisenergia on huomattavan suuri, kun taas fysisorptio ei ole aktivoitu. Vannicen [12] mukaan kemisorptio voi olla aktivoitu, toisin kuin fysisorptio, mutta usein etenkin ei-dissosiatiivinen kemisorptio puhtaille metallipinnoille on aktiivoimaton lähellä huo-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

neenlämpötilaa (23 °C) tai sitä korkeammissa lämpötiloissa. Desorptio puolestaan on aina aktivoitu ja sen aktivoitumisenergia (E_d) on adsorptiolämmön (Q_a) ja adsorption aktivoitumisenergian (E_a) summa [12]. Adsorptiolämpö on adsorptioentalpian vastaluku.

Adsorption nopeus r_a voidaan ilmaista aktivoimattomalle ensimmäisen kertaluvun adsorptiolle muodossa [10]

$$r_a = k_a c_g (1 - \theta), \quad (2.2)$$

missä k_a on adsorption nopeusvakio, c_g adsorboituvan komponentin kaasufaasikoncentraatio ja θ pinnan peittoaste adsorboituvan komponentin suhteen. Desorption nopeus r_d voidaan vastaavasti ilmaista seuraavasti [12]:

$$r_d = k_d f'(\theta) e^{-E_d/RT}, \quad (2.3)$$

missä k_d on desorption nopeusvakio, $f'(\theta)$ pinnan peittoastefunktio desorboituvan komponentin suhteen, E_d desorption aktivoitumisenergia, T lämpötila ja R on kaasuvakio. Desorptionnopeusvakion lämpötilariippuvuuden oletetaan noudattavan Arrheniuksen yhtälöä [14]

$$k_d = A e^{-E_d/RT}, \quad (2.4)$$

missä A on frekvenssitekijä.

Laidlerin [15] mukaan fysisorption adsorptiolämpö on tyypillisesti suuruusluokkaa alle 20 kJ/mol ja kemisorption 40–400 kJ/mol. Ruthven [16] vertaa fysisorption adsorptiolämmön olevan 1,0–1,5-kertainen ja kemisorption adsorptiolämmön yli 1,5-kertainen höyrystymislämpöön nähden. Fysisorboitunutta adsorbaattia voi olla adsorboitunut useita kerroksia samalle adsorbentille, kun taas kemisorptiota tapahtuu vain yhden molekyylikerroksen paksuudelta [15, 16].

Adsorptiotasapainon luonnetta voidaan kuvata adsorptioisotermeillä. Yksi näistä adsorptioisotermeistä on Langmuir-isotermi ideaaliselle pinnalle, jossa oletetaan, että adsorptiota tapahtuu vain vapaalle pintapaikalle, yhdelle pintapaikalle voi adsorboitua vain yksi atomi tai molekyyli, jolloin monokerros vastaa kyllästettyä adsorptiota, ja adsorptiolämpö on vakio ja riippumaton pinnan peittoasteesta, jolloin adsorboituneet lajikkeet eivät vuorovaikuta keskenään. Kun oletetaan, että adsorptio ja desorptio ovat tasapainossa, asettamalla adsorptio- ja desorptionopeuksien lausekkeet yhtä suuriksi saadaan ei-dissosiatiiviselle adsorptiolle paineen ja peittoasteen välinen yhteys

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

$$r_a = r_d \quad (2.5)$$

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \quad (2.6)$$

$$P = \frac{k_d}{k_a} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad || K = k_a/k_d \quad (2.7)$$

$$P = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}, \quad (2.8)$$

joka voidaan myös ilmaista muodossa

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}, \quad (2.9)$$

missä K on adsorption tasapainovakio. Dissosiatiiviselle adsorptiolle yhteydet voidaan esittää muodossa

$$P = \frac{\theta^2}{K(1 - \theta)^2} \text{ ja} \quad (2.10)$$

$$\theta = \frac{K^{1/2} P^{1/2}}{1 + K^{1/2} P^{1/2}}. \quad (2.11)$$

Epäideaaliselle pinnalle voidaan vastaavasti muodostaa Freundlich- ja Temkin-isotermi. Freundlich-isotermi on alkuperältään kokeellinen ja muotoa

$$\theta = cP^{1/a}, \quad (2.12)$$

missä c ja a riippuvat lämpötilasta. Temkin-isotermi on kuten Langmuir-isotermi, mutta adsorptiolämpö Q_a riippuu lineaarisesti peittoasteesta. Temkin-isotermi voidaan täten ilmaista muodossa

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = PK_0 e^{Q_{a0}(1 - \alpha\theta)/RT}, \quad (2.13)$$

missä K_0 ja α ovat vakioita ja Q_{a0} adsorptiolämpö puhtaalla pinnalla. [12]

2.1 Lämpötilaohjelmoidut menetelmät

Lämpötilaohjelmoitu desorptio on menetelmä, jossa pienelle määrälle (10–200 mg) esikäsiteltyä (yleensä pelkistettyä) katalyyttinäytettä ensin adsorboidaan haluttua adsorbaattia (esim. hiilidioksidi, ammoniakki, vety, hiilivedyt) ja huuhdellaan kantajakaasulla (esim. argon, helium, typpi) tai poistetaan vakuumin avulla ylimääräi-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

nen, fysisorboitunut adsorbaatti pois näytteeltä ja linjastosta. Sen jälkeen näytettä aletaan lämmittää vakionopeudella β , ja adsorbaatti desorboituu inertin kaasuvirtauksen mukana tai vakuumpumppauksen avulla näytteeltä lämpötilan noustessa. Adsorbaatti voi myös adsorboitua takaisin näytteelle ennen katalyyttipedistä poistumista. Mittauksen aikana katalyyttipedin lämpötilaa mitataan termoelementillä ja poistuvat kaasut detektoidaan ja analysoidaan. [10]

Muita käytettyjä lämpötilaohjelmoituja menetelmiä ovat lämpötilaohjelmoitu pelkistys (*engl.* temperature-programmed reduction, TPR), hapetus (*engl.* temperature-programmed oxidation, TPO), pintareaktio (*engl.* temperature-programmed surface reaction, TPRS) sekä lämpötilaohjelmoitu rikitys (*engl.* temperature-programmed sulphidation, TPS) [17]. Näissä menetelmissä lämmitysvaiheessa syötetään sopivia kaasuja (vety, happi, rikkivety, jne.), jotta haluttu ilmiö tapahtuu. Lämpötilaohjelmoiduissa desorptiokokeissa muutettavia koeparametreja ovat adsorptiolämpötila, adsorptiotapa (pulssi- tai kerta-adsorptio), adsorption ja lämmityksen välinen huuhtelu-aika (vakuumiolosuhteissa vakuumointiaika) sekä lämmitysnopeus ja mahdollinen inertin virtausnopeus. Lisäksi aineen- ja lämmönsiirron vaikutuksia voidaan tutkia muuttamalla näytteen massaa tai partikkelikokoa.

TPD-menetelmän katalyyttitutkimuksessa ottivat käyttöön Cvetanović ja Amenomiya vuonna 1963 [14]. Menetelmää on aiemmin sovellettu sileille metallipinnoille, jolloin menetelmästä käytettiin termiä *flash-filament desorption* tai *flash desorption*. Kantajalle sidottujen katalyyttien tutkimuksessa käytettävä menetelmä poikkeaa metallien tutkimusmenetelmästä siten, että käytetyt olosuhteet ovat lähempänä reaktioolosuhteita ja TPD-menetelmällä voidaan joissain tapauksissa tutkia yhtä aikaa kemisorptiota ja sitä seuraavaa reaktiota. Menetelmään tehdyt muutokset vähentävät tulosten tulkinnan yksinkertaisuutta: katalyyttimateriaalien tutkimus on huokoisuudesta johtuen hankalampaa kuin sileiden metallipintojen. [18]

TPD-kokeet tehdään tyypillisesti alipaineessa pienipinta-alaisille näytteille ja normaalipaineessa huokoisille näytteille, kuten katalyyteille [19]. Alipaineen etuihin kuuluu se, että takaisinadsorption vaikutus on pieni verrattuna normaalipaineessa tehtyihin kokeisiin [19]. Toisaalta alipaine on kaukana todellisista prosessiolosuhteista, mikä puoltaa TPD-kokeiden tekemistä normaalipaineessa [20]. Adsorbointivaiheessa voidaan käyttää myös ylipainetta pinnan kyllästämiseksi adsorbaatilla, esimerkiksi vedyn painetta 1,5 MPa [21]. Tällöin TPD-vaihe on kuitenkin tehty normaalipaineessa.

Yleisin lämmitystapa TPD-kokeissa on vakionopeuksinen lämmitys, mutta myös portaittaista TPD-menetelmää (*engl.* intermittent TPD, ITPD) [22] sekä keskeytettyä lämmitystä (*engl.* interrupted TPD) [23] on käytetty. Portaittaisessa TPD-mene-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

telmässä [22] lämmitysnopeus ensin pidetään vakiona, sitten näytettä pidetään vakio-
lämpötilassa, kunnes adsorbaattia ei juurikaan enää desorboidu. Sitten lämpötilaa
lasketaan noin 50 astetta, minkä jälkeen näyte lämmitetään vakionopeudella noin 50
astetta edellistä mittausta korkeampaan lämpötilaan. TPD-mittaus voidaan tehdä
myös keskeytetyllä lämmityksellä, jolloin lämpötila pidetään vakiona esimerkiksi de-
sorptiomaksimin lämpötilassa tietyn ajan, kunnes lämmitystä jatketaan [23]. Kvasita-
sapainotetussa TPD-menetelmässä (*engl.* quasi-equilibrated temperature-programmed
desorption and adsorption, QE-TPDA, myös temperature-programmed equilibrated
desorption, TPED) ideana on pitää desorptio tasapainon kontrolloimana syöttämällä
kantajakaasun mukana pieni vakiopitoisuus adsorbaattia [24]. Myös kvasitasapaino-
tetun ja keskeytetyn TPD-menetelmän yhdistelmää on käytetty [25].

Lämpötilaohjelmoiduilla menetelmillä voidaan saada pienellä määrällä mittauk-
sia sama määrä tietoa kuin lukuisilla isotermisillä mittauksilla. Lisäksi voidaan saa-
da tietoa myös pinnan peittoasteen θ vaikutuksesta desorptioon. TPD-menetelmällä
voidaan tutkia katalyyttisiä reaktiomekanismeja, mitata pinta-aloja, karakterisoida
katalyyttejä sormenjälkiperiaatteella, tutkia katalyyttien välisiä eroja koostumukses-
sa, metallin dispersiossa ja valmistusolosuhteissa sekä määrittää adsorbaattien sidos-
energioita ja karakterisoida sitoutuneita muotoja. [10]

2.2 TPD-tulosten kvalitatiivinen tulkinta

Useampi kuin yksi desorptiomaksimi TPD-kuvaajassa viittaa useaan adsorboituneeseen
lajiin (*engl.* species) tai useaan erilaiseen adsorptiopaikkaan, kun taas päinvas-
taista päätelmää ei voida tehdä pelkällä kvalitatiivisella tarkastelulla. Jos desorption
aktivoitumisenergiajakauma on leveä, myös desorptiomaksimi on leveämpi. Takaisin-
adsorptio näkyy leventyneinä desorptiomaksimeina, jotka ovat siirtyneet korkeam-
paan lämpötilaan. [10]

2.3 TPD-tulosten kvantitatiivinen tulkinta

TPD-käyrän alle jäävä pinta-ala on suhteessa adsorbaatin peittoasteeseen alussa ja
mikäli mittalaite voidaan kalibroida tai pinta-alaa voidaan verrata tunnettua peit-
toastetta vastaavaan desorptiopinta-alaan, jota vastaava peittoaste tunnetaan, saa-
daan selvitettyä peittoaste ennen desorptiota [2]. TPD-tuloksista voidaan laskea usei-
ta suureita, yleensä määritetään desorption kertaluku, desorption aktivoitumisenergia
(E_d) ja Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijä (A). Joillain tekniikoilla voidaan myös
määrittää pinnan peittoasteesta (θ) riippuva desorption aktivoitumisenergia. [10]

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

Redhead [26] kehitti yhtälön

$$\frac{E_d}{RT_m^2} - \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_d}{RT_m}} = 0 \quad (2.14)$$

jolla voidaan arvioida desorption aktivoitumisenergiaa E_d , jos on arvio Arrheniuksen yhtälön (2.4) frekvenssitekijälle A . T_m on desorptiomaksimin lämpötila kelvineinä. Menetelmän etuna on se, että sen käyttöön tarvitaan vain yksi TPD-käyrä [10]. Menetelmää käytetään myös frekvenssitekijän määrittämiseen sen jälkeen, kun desorption aktivoitumisenergia on määritetty joltain muuta menetelmää käyttäen [10]. Yhtälöstä on olemassa myös yleinen muoto, joka pätee nollaa suuremmille desorption kertaluville [10].

Lämmitysnopeuden muuntelussa [10] (*engl.* heating rate variation) hyödynnetään sitä, että lämmitysnopeuden kasvaessa desorptiomaksimi siirtyy korkeampaan lämpötilaan. Menetelmällä saadaan määritettyä desorption aktivoitumisenergia kahdella eri tavalla, jos desorption kertaluku ei ole negatiivinen eikä peittoaste desorptiomaksimissa ole riippuvainen lämmitysnopeudesta. Menetelmän käyttämiseksi tarvitaan sarja TPD-mittauksia, joissa pinnan peittoaste alussa (θ_0) on vakio ja lämmitysnopeutta (β) muunnellaan siten, että suurin lämmitysnopeus on vähintään kymmenkertainen pienimpään lämmitysnopeuteen verrattuna. Desorption aktivoitumisenergian määrittämisessä käytetään yhtälöitä

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left[\frac{RA_n}{E_d} \left(\frac{dg(\theta)}{d\theta} \right) \Big|_{T_m} \right] - \frac{E_d}{R} \left[\frac{1}{T_m} \right] \text{ ja} \quad (2.15)$$

$$\ln(N_m) = \ln[A_n g(\theta_m)] - \frac{E_d}{R} \left[\frac{1}{T_m} \right] \quad (2.16)$$

joissa $g(\theta)$ on desorption peittoasteriippuvuuden yleinen muoto, A_n kertalukua n olevan desorption Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijä (s^{-1}) ja N desorptionopeus. Alaindeksi m tarkoittaa muuttujan arvoa desorptiomaksimin kohdalla. Yhtälöiden perusteella $(\ln(\beta/T_m^2), 1/T_m)$ - ja $(\ln(N_m), 1/T_m)$ -kuvaajien kulmakerroin on E_d/R . Tulosten yhteensopivuutta voidaan käyttää mittarina arvojen oikeellisuudesta.

Desorptionopeusisotermimenetelmässä [10] (*engl.* desorption rate isotherms) tarkastellaan desorptiokäyriä sellaisista mittauksista, joissa pinnan peittoaste alussa vaihtelee. Menetelmän oletuksiin kuuluu, ettei takaisinadsorptiota tapahdu. Valitaan jokin lämpötila T_s , jossa piirretään kuvaaja desorptionopeudesta N peittoasteen θ_i funktiona. Saadun kuvaajan kulmakerroin on desorption kertaluku. Menetelmää voidaan soveltaa myös tapauksiin, joissa ilmenee takaisinadsorptiota (olettaen, että ad-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

sorptiokinetiikka tunnetaan), mutta ei usean desorptiomaksimin käyriin.

Huipunleveysanalyysissä [10] (*engl.* peak width analysis) mitataan yhdestä desorptiokäyrästä desorptiohuipun lämpötila sekä huipun puolileveys ja 3/4-leveys. Näiden avulla lasketaan desorption aktivoitumisenergialle kaksi arvoa (puolileveydelle oman- ja 3/4-leveydelle oman-). Menetelmän haittapuoliin kuuluu se, että desorption kertaluvun pitää olla tunnettu, koska eri kertaluvuille käytetään erilaisia yhtälöitä aktivoitumisenergian laskemiseksi.

Muotoindeksianalyysi [10] (*engl.* shape index analysis) on menetelmä, jolla voidaan TPD-käyrän jyrkimpien tangenttien kulmakertoimien perusteella määrittää desorption kertaluku ja takaisinsorption merkittävyys. Menetelmän käyttöä varten tarvitaan TPD-käyrä sellaisesta mittauksesta, jossa pinta on alussa täysin peitetty, ja siinä saa olla vain yksi desorptiohuippu.

Vinousparametrimenetelmä [10] (*engl.* skewness parameter analysis) perustuu käyrän symmetrisyyden käyttöön desorption kertaluvun määrittämisessä. Menetelmässä mitataan desorptiohuipun lämpötila T_m sekä huipun puolileveyttä (tai 3/4-leveyttä) vastaavat ylä- ja alalämpötilat T'' ja T' . Mitatut arvot sijoitetaan yhtälöön

$$x_J = 100 \frac{(T'' - T_m) - (T_m - T')}{(T'' - T')} \quad (2.17)$$

ja saatua x_J -arvoa verrataan ensimmäisen ja toisen kertaluvun viitearvoihin. Esimerkiksi ensimmäisen kertaluvun desorption puolileveyden arvoilla laskettuna yhtälön pitäisi tuottaa arvo väliltä $-18 \lesssim x_{1/2} \lesssim -15$ ja toisen kertaluvun desorption puolileveyden arvoilla väliltä $-3 \lesssim x_{1/2} \lesssim 5$.

2.4 TPD-tulosten mallintaminen

Useimmin käytettyjä menetelmiä TPD-tulosten mallintamisessa ovat Monte Carlo -simulointi [27] ja mikrokineettinen mallinnus [20, 28, 29]. Mallinnuksessa on joko itse kirjoitettu ohjelmia yleisluontoisilla ohjelmointikielillä, kuten Fortran [27], tai käytetty erityisesti numeeriseen laskentaan tarkoitettuja ohjelmointikieliä, kuten MATLAB [20, 28, 30]. Mallinnusmenetelmästä riippumatta tulosten luotettavuuden ja järjestyksen arviointia ei saa unohtaa. Hyvänä esimerkkinä tulosten raportoinnista mainittakoon Wagloehnerin *et al.* artikkeli [28], jossa on sekä validoitu saatu malli että tarkasteltu termodynaamisten suureiden järjestyttä.

Mikrokineettistä mallinnusta ovat ensimmäisten joukossa tehneet Stoltze ja Nørskov 1980-luvun puolivälissä ja Dumesic ryhmineen 1990-luvun alkupuolella [2]. Mikrokineetiikassa ideana on käsitellä etenkin katalyyttistä pintareaktiota [19]. Tarkoituk-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

sena on selvittää reaktion kineettisiä parametreja siten, että saatava informaatio sopii yhteen muilla, esimerkiksi spektroskopisilla, menetelmillä saatuu informaatioon. Toisena päätavoitteena on käyttää mallinnuksessa sellaisia fysikaalis-kemiallisia suureita, joita voidaan mitata tai arvioida sitoutumisteorioiden avulla. Tällaisia suureita ovat esimerkiksi pintareaktioiden aktivoitumisenergiat ja Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijät sekä pintasidosenergiat ja -geometriat. Soveltuvia sitoutumisteorioita kineettisten parametrien arviointiin ovat esimerkiksi siirtymätilateoria (*engl.* transition-state theory, TST) [19], törmäysteoria (*engl.* collision theory) [19] ja tiheysfunktionaaliteoria (*engl.* density functional theory, DFT) [31]. Mikrokinetiikalle on ominaista, ettei tehdä alkuoletuksia siitä, mikä reaktio määrää reaktionopeuden tai millaisessa muodossa molekyylit ovat sitoutuneet pinnalle [19]. Mikrokinettistä mallinnusta käytetään katalyyttisten reaktioiden eri vaiheiden simuloinnissa, reaktionopeuksien, peittoasteiden ja selektiivisyyksien laskennassa sekä empiiristen mallien tulkinnessa [32].

Törmäysteoriassa oletetaan, että molekyylit ovat kimmottomia palloja ja että molekyyliden A ja B välillä tapahtuva reaktio riippuu siitä, kuinka usein molekyylit A ja B törmäävät toisiinsa ja onko törmäysenergia riittävä reaktion $A + B \rightarrow AB$ tapahtumiseksi. Tarvitaan A:n ja B:n välinen törmäystaajuus ja suhteellinen nopeusjakauma (A:n nopeus suhteessa B:hen). Nopeusjakauman avulla saadaan laskettua törmäysenergiajakauma. Reaktiotodennäköisyys saadaan siitä, kuinka suuri osa törmäysenergioista ylittää reaktioon tarvittavan energian. Reaktionopeus saadaan vastaavasti törmäystaajuuden ja reaktiotodennäköisyyden tulona. [2] Törmäysteoriaa voidaan Dumesicin *et al.* [19] mukaan käyttää myös adsorption nopeusvakion ja frekvenssitekijän ylärajan määrittämiseen.

Siirtymätilateoriassa oletetaan, että esim. adsorption tapauksessa lähtöaine A ja siirtymätilakompleksi A^\ddagger ovat tasapainossa, jota voidaan kuvata vakiolla K^\ddagger . Oletetaan myös, että adsorptiossa muutos siirtymätilakompleksista A^\ddagger adsorboituneeksi molekyyliksi A^* on irreversiibeli, eli



Adsorption reaktionopeus voidaan ilmaista muodossa

$$r_A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A^\ddagger}}{Q''_A} e^{-\frac{\Delta E^{0\dagger}}{k_B T}} n_A = k_A n_A \quad (2.19)$$

missä Q''_i on komponentin i partitiofunktio (*engl.* partition function) yksikköpinta-alaa kohden ja reaktionopeuden r_A yksikkö molekyylä/(yksikköpinta-ala · yksik-

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

köaika). k_B on Boltzmannin ja h Planckin vakio. Partitiofunktio on tulo etenemis-, pyörimis- ja värähdysliikkeiden vapausasteiden vaikutuksesta. Partitiofunktio riippuu massasta, lämpötilasta, hitausmomenteista, kiertosymmetrialuvusta sekä värähtelyn normaalmoodien taajuuksista. Reaktionopeusvakio k_A voidaan ilmaista Arrheniuksen yhtälön (2.4) muodossa, jolloin frekvenssitekijäksi A_A saadaan

$$A_A = \frac{k_B T}{h} \frac{Q''_{A^\ddagger}}{Q''_A}. \quad (2.20)$$

Partitiofunktion etenemis-, pyörimis- ja värähdysliikkeiden osuudet vapausastetta kohden voidaan arvioida, joten saadaan arvio myös näiden tulolle. Partitiofunktion, vakioiden ja lämpötilan avulla saadaan Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijälle suuruusluokka-arvio, joka ei-dissosiativisen adsorption tapauksessa on $A = 10^3/\text{Pa s}$ mobiilille siirtymätilalle ja $A = 10^1/\text{Pa s}$ immobiilille siirtymätilalle. Desorption osalta frekvenssitekijälle saadaan arvio $A = 10^{13}/\text{s}$, mikäli adsorboituneella ja siirtymätilassa olevalla muodolla on samankaltainen liikevapaus, ja $A = 10^{16}/\text{s}$, mikäli siirtymätilakompleksilla on enemmän pyörimis- ja etenemisliikevapautta kuin adsorboituneella muodolla. [19]

Tiheysfunktionaaliteoriassa lasketaan elektronitiheyksien avulla toistuvista malliysiköistä koostuvan pinnan perusenergiatilaa. Malliysikkö voi olla esimerkiksi pinta-alaltaan 3×3 tai 4×4 atomin kokoinen ja muutaman atomikerroksen paksuinen. Menetelmän idea on siinä, että malliysikköä voidaan toistaa rajatta, jolloin koko pinnan elektroneita ei tarvitse kuvata vaan malliysikön elektronien kuvaus riittää. Sisäkuorien elektronit eivät osallistu reaktioon, mutta varjostavat ytimen varausta ja vaikuttavat kemiaan osallistuvien valenssielektronien liikkeeseen. Sen sijaan, että kuvattaisiin kaikkia näitä elektroneita yksittäin, tiheysfunktionaaliteoriassa käytetään elektronitiheyksiä. Kokeilemalla erikokoisia malliysiköitä voidaan varmistaa, että käytetään riittävän suurta malliysikköä kuvaamaan pintaa sen sijaan, että kuvattaisiin vain jotain yksittäistä pinnan osaa. [2]

Shustorovich bond-order conservation -teoria (BOC-teoria) on puoliempiirinen lähestymistapa, jolla voidaan arvioida aktivoitumisenergioita reaktiolämpöjen perusteella. Esimerkiksi adsorptioenergia A_2 -molekyylin dissosiativiselle adsorptiolle tuloksenaan kaksi adsorboitunutta A^* -pinta-atomia olisi BOC:n perusteella

$$E_a = D_{A_2} - \frac{3}{2} E_{AnM}, \quad (2.21)$$

missä D_{A_2} on A-A-sidoksen vahvuus ja E_{AnM} on atomin A adsorption vahvuus pinnalle, jossa on n kappaletta metalliatomeita (M). [19]

LUKU 2. TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

Monte Carlo -menetelmässä pinta tulkitaan hilana, jossa reaktio tapahtuu. Pintaa ei käsitellä jatkuvana vaan diskreettinä systeeminä, jossa jokainen adsorboitunut molekyyli voidaan liittää tiettyyn pintapaikkaan. Hilassa voi tapahtua adsorptiota, dissoisioitumista, diffuusiota, rekombinaatiota ja desorptiota. Hilalähestymistavan vuoksi jokaisella adsorboituneella molekyylillä on ympäristö, jonka avulla voidaan määrittää eri tapahtumien aktivoitumisenergiat, mikäli molekyylien väliset vuorovaikutukset tunnetaan. Kineettiset parametrit saadaan selville suhteuttamalla yksittäisten molekyylien tapahtumatodennäköisyydet reaktionopeuksiksi. Todellisia, molekyylien väliset vuorovaikutukset huomioonottavia aktivoitumisenergioita voidaan laskea, koska tunnetaan pinnan järjestäytyneisyys. Jos molekyylien väliset vuorovaikutukset tunnetaan, Monte Carlo -menetelmällä saadaan hyviä tuloksia, mutta ongelmana on laskennan raskaus. Monte Carlo -menetelmä on erityisen hyvä matalissa lämpötiloissa, joissa diffuusio on hidasta ja järjestäytyneisyys suurta. Korkeissa lämpötiloissa adsorboituneet molekyylit ovat pinnalla satunnaisesti jakautuneina ja diffuusio on nopeaa, mistä seuraa, että Monte Carlo -lähestymistapa ei ole tarpeen. [32]

Luku 3

Zeoliitit ja niiden happamuuden tutkiminen

Molekyylliseula on yleisnimitys kaikille koon perusteella molekyylien seulomiseen soveltuville materiaaleille [3]. Tärkeimpiä molekyylliseulamateriaaleja ovat zeoliitit, joiden voidaan määritellä olevan kiteisiä silikaatti- tai alumiinisilikaattirunkorakenteita, joissa on halkaisijaltaan noin 0,2–1 nanometrin huokosia [33]. Zeoliittien huokosko-ko osuu mikrohuokoisuusalueelle, minkä takia niistä voidaan myös käyttää nimitystä mikrohuokoiset materiaalit [33]. Tässä työssä käytetään termiä zeoliitti, kun tarkoitetaan em. kriteerit täyttäviä silikaatteja tai alumiinisilikaatteja ottamatta kantaa yhdisteen syntytapaan, termi molekyylliseula kattaa sekä zeoliitit että niiden muita kuin piitä ja alumiinia runkorakenteessaan sisältävät rakenneanalogit.

Alumiinia tai muita kolmenarvoisia kationeja sisältävät zeoliitit ovat happamia [1] ja happamat zeoliitit ovat katalyyttisesti erittäin aktiivisia [3]. Happamuutta eri tavoin tutkimalla voidaan saada lisätietoa reaktioon vaikuttavista seikoista.

3.1 Zeoliitit

Zeoliitit ovat kiteisiä alumiinisilikaatteja, jotka koostuvat happiatomeilla toisiinsa linkittyneistä AlO_4 - ja SiO_4 -tetraedreistä [34]. Löwensteinin säännön mukaan kaksi alumiiniatomia eivät voi kiinnittyä samalla happiatomilla toisiinsa mutta piiatomit voivat, minkä vuoksi zeoliittien Si/Al-suhde on aina 1 tai enemmän [35]. Zeoliitit löysi ruotsalainen mineralogi Axel Frederick Cronstedt vuonna 1756 [2]. Hän havaitsi, että stilbiittimineraalia kuumennettaessa siitä poistui huomattavasti vettä. Sana zeoliitti tulee kreikan kielestä ja tarkoittaa kiehuvaa kiveä (*zeo* = kiehua, *lithos* = kivi) [36].

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

3.1.1 Rakenne

Zeoliittien alkeiskopin rakenne voidaan esittää kokeellisella kaavalla

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O, \quad (3.1)$$

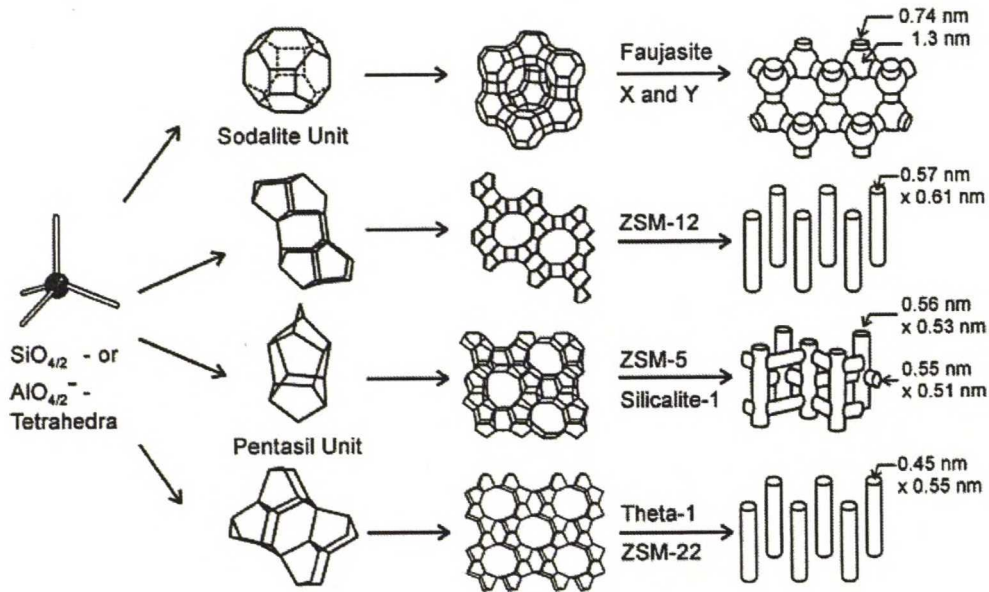
missä M on ryhmän I tai II alkuaine, n kationin valenssi ja w vesimolekyylien määrä [34]. Summa $(x + y)$ on tetraedrien lukumäärä alkeiskopissa ja hakasuluilla erotettu osa muodostaa runkorakenteen (*engl.* framework) [34]. Runkorakenteen lisäksi myös sen ulkopuolella voi olla pii- ja alumiiniatomeja (*engl.* nonframework atoms, joskus käytetään myös nimitystä extra-framework atoms, esim. EFAL = extra-framework aluminium) [37]. Alkali- tai maa-alkalimetallikationit, ioninvaihdolla rakenteeseen tuodut harvinaiset maametallit sekä vesi sijaitsevat runkorakenteen muodostamissa kanavissa ja huokosissa [34]. Rakenteen alumiinipitoisuus johtaa siihen, että zeoliittirakenne on negatiivisesti varautunut, ellei varausta kompensoida alkali- tai maa-alkalimetallikationeilla [35]. Synteettisissä zeoliittirakenteisissa molekyyliseuloissa alumiini korvataan joskus galliumilla ja pii germaniumilla tai fosforilla [34].

3.1.2 Luokittelu ja ominaisuudet

Zeoliittimateriaalit voidaan luokitella sen mukaan, millaisen rakenteen tetraedrien keskusatomit (T-atomit) muodostavat [37]. T-atomit voivat vaihdella saman rakenteen sisällä, jolloin usealla eri zeoliitilla voi olla samanlainen hilarakenne, esimerkiksi ZSM-5 ja silikaliitti kuuluvat MFI-rakenteisiin zeoliitteihin [37]. Zeoliitin huokoskoko riippuu huokosten muodostamiseen tarvittavien tetraedriyksiköiden (ja niiden myötä happiatomien) määrästä, huokosrakenteen poimuisuudesta (*engl.* puckering), huokosen muodosta sekä huokosessa ja sen suuaukolla olevien kationien määrästä ja luonteesta [37]. Erilaisia zeoliittirakenteita on esitetty kuvassa 3.1.

Yksi vaihtoehto on luokitella zeoliitit sen mukaan, montako happiatomia suurimassa rengasrakenteessa on (6, 8, 10, 12 vai enemmän) ja millainen huokosrakenne on kyseessä. Kuusihappipirenkaisten zeoliittien (esim. ZSM-39, Linde N, sodaliitti) aukot ovat enemmän kolomaisia kuin tunnelimaisia ja aukkojen pienen koon vuoksi nämä materiaalit eivät sovellu katalyysiin. Kahdeksanhappipirenkaiset zeoliitit (esim. Linde A, erioniitti, chabasiitti) ovat pienihuokoisimpia muotoselektiivisiä zeoliitteja, jotka adsorboivat pitkäketjuisia molekyylejä. Keskellä zeoliittia olevat aukot ovat suurempia kuin ulkoseinien läheisyydessä olevat aukot, minkä seurauksena zeoliitin sisällä mahdollisesti muodostuvat polysykliset aromaattit eivät pääse ulos zeoliitista vaan koksavat zeoliittia. [37]

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN



Kuva 3.1. Eräiden zeoliittien rakenteet, mikrohuokosjärjestelmät sekä mikrohuokosten koot [33].

Kymmenhappirenkaiset zeoliitit kuuluvat huokoskooltaan keskisuurten luokkaan. Tähän luokkaan kuuluvat mm. pentasiilirakenteiset ZSM-5 ja ZSM-11 sekä luonnonzeoliitit parieteitti ja laumontiitti. Osalla näistä on ulkopinnalla vain kymmenhappirenkaita, mutta sisällä myös 12-happisia renkaita, tosin ne eivät juuri vaikuta zeoliittien toimintaan. Osalla kymmenhappirenkaisista zeoliiteista on kahdensuuntaiset, toisensa leikkaavat kanavat, kun taas osalla kanavat ovat yhdensuuntaiset eivätkä leikkaa toisiaan. [37]

Kaksihuokossysteemeissä (*engl.* dual pore systems) zeoliittien huokoskanavat ovat kahta eri kokoa ja leikkaavat keskenään (esim. 12- ja 8-happirenkaiset). Tähän ryhmään kuuluvat Linde T, mordeniitti, stilbiitti ja monia muita. Tällaiset zeoliitit koksautuvat ja deaktivoituvat nopeasti. [37]

Yksi luokittelutapa on jakaa zeoliitit luonnonzeoliitteihin ja synteettisiin zeoliitteihin. Luonnonzeoliitit nimetään yleensä mineraalin (esim. mordeniitti), löytäjän (prof. Barrer > barreriitti) tai löytöpaikan (Bikita, Zimbabwe > bikitaiitti) mukaan [2]. Synteettisten zeoliittien nimeämisestä esimerkkinä mainittakoon ZSM-5-zeoliitti, jonka nimen kirjainlyhenne tulee sen kehittäneestä yrityksestä (Zeolite Socony Mobil) [2] ja myös sitä vastaavan runkorakenteen (MFI) lyhenne on samaa alkuperää (Mobil five) [38].

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

3.1.3 Tuotanto ja käyttö

Luonnonzeoliitteja on löydetty noin 60 erilaista [3] ja synteettisesti on valmistettu ainakin 85 zeoliittityypistä rakennetta [37]. Yhteensä runkorakennetyyppejä tunnetaan noin 136, joista 75 on silikaatteja, noin 46 fosfaattipohjaisia ja 25 voivat olla kumpia tahansa [3]. Vain osa luonnonzeoliiteista on pystytty valmistamaan myös synteettisesti [37]. Yli 150 eri synteettistä zeoliittia on valmistettu [3], kaiken kaikkiaan kuitenkin 600 tunnetusta zeoliitista [2] vain pieni osa on kaupallisesti saatavilla [37].

Zeoliittien valmistusmenetelmät voidaan jakaa kolmeen ryhmään: hydrogeelimenetelmään, saven konversioon sekä muihin menetelmiin. Hydrogeelimenetelmässä lähtöaineina on tyypillisesti natriumsilikaatin, natriumaluminaatin ja natriumhydroksidin vesiliuos. Geelinmuodostusprosesseissa reaktiivisesta alumiinisilikaattigeelistä tehdään ensin pelletti, joka reagoi natriumaluminaatti- ja emäsliuoksen kanssa. Zeoliitti kiteytyy *in situ* itsekantavaksi tai osaksi amorfista matriisia. Kiteytymislämpötila on verrannollinen piidioksidipitoisuuteen. Geelimenetelmässä valmistuslämpötilat ovat n. 20 – 175 °C, ZSM-5-zeoliitille 150 °C. Saven konversiossa lähtöaineena on kaoliinin korkeassa lämpötilassa (1050 °C) kuivattu muoto, *meta*-kaoliini ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), joka muotoillaan halutun malliseksi ja pellettinä käsitellään alkalimetallihydroksidiliuoksilla tai ioninvaihdolla, jolloin tuotteena saadaan haluttu zeoliitti A:n muoto (esim. 5A). *Meta*-kaoliinia käsittelemällä tai pellettiin natriummetasilikaattia sisältäytämällä voidaan valmistaa myös korkean $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhteen zeoliitteja kuten zeoliitti Y:tä. Muihin valmistusmenetelmiin kuuluu synteettisten zeoliittijauheiden agglomerointi, missä zeoliitin tukiaineena käytetään jotain epäorgaanista materiaalia, tyypillisesti adsorbentteihin lisätään savea ja katalyytteihin alumiinioksidia, jonka kanssa zeoliittijauhe sekoitetaan ja kuivataan haluttuun muotoon. Agglomerointimenetelmällä valmistetut zeoliitit tyypillisesti kestävät hyvin mekaanista rasitusta, mutta diffuusio-ominaisuudet muuttuvat. [3]

Luonnonzeoliitteja arvioidaan valmistettavan noin miljoona tonnia vuodessa, eniten Japanissa. Synteettisiä zeoliitteja tuotetaan pääasiassa Saksassa, Japanissa ja Yhdysvalloissa. Synteettiset zeoliitit ovat luonnonzeoliitteja kalliimpia, puhtaampia ja tasalaatuisempia, mistä johtuen synteettisiä zeoliitteja käytetään sovelluksissa, joissa niiden erityisominaisuuksia tarvitaan. Luonnonzeoliittien tärkeimpiä sovelluksia ovat ammoniakkin poisto orgaanisista jätteistä, radioaktiivisten ^{137}Ce - ja ^{90}Sr -isotooppien poisto ydinjätteistä tai saastuneesta maaperästä, hajujen kontrollointi sekä maa-aineksen käsittely. [35]

Synteettisiä zeoliitteja käytetään katalyyttisissä sovelluksissa, teollisuuskaasujen kuivauksessa, puhdistuksessa ja erotuksessa sekä pesuaineiden tehostusaineena [35].

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

Määrältään suurin käyttökohde synteettisille zeoliiteille on pesuaineet, n. 1200 tuhatta tonnia vuonna 2001. Toiseksi suurin käyttökohde on katalyyssi, n. 180 tuhatta tonnia. Adsorbentteihin ja kuivausaineisiin käytettiin vuonna 2001 n. 90 tuhatta tonnia synteettisiä zeoliitteja. [3]

Sekä luonnonzeoliitteja että synteettisiä zeoliitteja käytetään katalyyssissä. Luonnonzeoliiteista katalyyssissä käytettävistä mainittakoon esimerkkeinä mordeniitti ja erioniitti [37], synteettisistä tyyppin Y ja X zeoliitit ovat luonnonzeoliitti faujasiitin muunnelmia (eri Si/Al-suhde kuin faujasiitilla) [35]. Synteettisistä zeoliiteista ZSM-5-zeoliitin pentasiilirakenne mahdollistaa korkean Si/Al-suhteen, joka minimoi ioninvaihdon ja hydrofiilisyyden [35]. Zeoliittikatalyyttejä käyttäviä prosesseja ovat mm. leijukatalyyttinen krakkaus (*engl.* fluid-catalytic cracking, FCC), missä käytetään Y-zeoliittia muiden katalyyttien ohella, sekä bensiinin oktaaniluvun parantaminen, missä käytetään ultrastabiilia Y-zeoliittia [35]. ZSM-5-zeoliittia voidaan käyttää sekä katalyyttinä että molekyyliseulana esimerkiksi bensiinin valmistuksessa metanolista [35]. Samaan tapaan sitä käytetään prosessissa, jossa tolueenista valmistetaan bentseeniä ja *p*-ksyleeniä — *o*- ja *m*-ksyleeni eivät pääse liikkumaan huokosissa riittävän nopeasti, jolloin ne ehtivät reagoida *para*-muotoon [35].

Paitsi sellaisenaan, zeoliitteja käytetään myös metallikatalyyttien kantajina. Metalleina voidaan käyttää jalometalleja, kuten platinaa ja palladiumia, tai siirtymämetalleja, kuten kadmiumia, sinkkiä, nikkeliä ja hopeaa [3]. Platinan ja palladiumin avulla voidaan saada yhdistettyä zeoliitin krakkausominaisuudet ja jalometallien hydraus-dehydrausaktiivisuus [1]. Happokatalyytteinä toimivista zeoliiteista saadaan alkalimetalleilla muokkaamalla emäskatalyyttejä ja siirtymämetalleilla hapetuspelkistyskatalyyttejä, ongelmana ovat kuitenkin jäljelle jääneiden happopaikkojen katalysoimat sivureaktiot [39].

3.2 Happamuuden määritelmät

Tanaben [4] ja Jacobsin [5] mukaan kiinteiden pintojen happamuuden kuvaamiseen tarvitaan happamuuden määrittäminen sekä happopaikkojen määrä ja se, onko kyseessä Brønsted- vai Lewis-happopaikka.

Kiinteän aineen happamuus on pinnan kyky muuttaa adsorboitunut emäsmolekyyli vastaavaksi hapoksi. Jos reaktio etenee protonin siirtyessä pinnalta adsorbaattiin, happamuus voidaan ilmaista Hammettin happamuusfunktioilla H_0

$$H_0 \equiv -\log a_{H^+} f_B / f_{BH^+}. \quad (3.2)$$

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

Yhtälössä a_{H^+} on protonin aktiivisuus ja f_B ja f_{BH^+} emäksen ja sen konjugaatti-hapon aktiivisuuskertoimet. Vastaavasti, jos reaktio etenee elektroniparin siirtyessä adsorbaatista pinnalle, Hammettin happamuusfunktio on muotoa

$$H_0 \equiv -\log a_A f_B / f_{AB}, \quad (3.3)$$

missä a_A on Lewis-hapon tai elektroniparin vastaanottajan aktiivisuus. [4]

Lewis-happopaikka pystyy vastaanottamaan elektroniparin adsorboituneesta molekyylistä, jolloin muodostuu koordinaatiosidos pinnan kanssa. Brønsted-happopaikka pystyy siirtämään protonin kiinteältä pinnalta adsorboituneeseen molekyyliin, jolloin syntyy ioni ja sen myötä ioni-dipoli-vuorovaikutus pinnan kanssa. [5]

3.3 Happamuuden karakterisointi

Happamien katalyyttien, esim. metallioksidikatalyyttien ja zeoliittien, happamuuden tutkimisessa käytetään lukuisia eri menetelmiä, joilla saadaan erilaisia tietoja happamuudesta. Yhdellä menetelmällä ei kuitenkaan saada kaikkea haluttua tietoa, joten useiden menetelmien käyttö on tarpeen kokonaiskuvan saamiseksi happamuudesta. Seuraavassa on lyhyt esittely yleisimmistä käytetyistä menetelmistä.

3.3.1 Indikaattorin adsorptio ja happo-emästitraus

Indikaattorin adsorptiomenetelmässä happamuutta arvioidaan indikaattorin värin perusteella ja useaa eri indikaattoria käyttämällä saadaan arvioitua näytteen happamuus sen perusteella, missä muodossa kukin indikaattori on. Jos indikaattori on happomuodossaan, pinnan H_0 -arvo on pienempi kuin indikaattorin pK_a -arvo. Titrimetrisinä menetelminä yleisimmin käytettyjä ovat vedettömässä liuottimessa titraus emäksellä sekä höyrystetyn emäksen käyttö ilman liuotinta tehtävässä titrauksessa. Molemmissa menetelmissä näytteelle adsorboidaan indikaattori ennen titrausta ja titrauksen päätepiste nähdään indikaattorin värimuutoksesta. Vedettömänä liuottimena voidaan käyttää esim. bentseeniä, iso-oktaania, sykloheksaania tai hiilitetrakloridia. Käytettyjä emäksiä ovat *n*-butyyliamiini, etyleenidiamiini, kinoliini ja pyridiini. Höyrystetyllä emäksellä tehtävässä titrauksessa emäksenä voidaan käyttää esim. ammoniakkia tai *n*-butyyliamiinia. Molempien menetelmien ongelmana on hidas mittaustapa (höyryfaasimittaus kymmeniä minuutteja, nestefaasimittaus useita tunteja), sillä tasapainon saavuttaminen pinnalla on erittäin hidasta. [13]

Titrausta voidaan käyttää visuaaliseen havaintoon perustuvana sekä spektroskopi-sena menetelmänä. Jälkimmäisellä saatavat tulokset ovat tarkempia [5]. Titraus voi-

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

daan tehdä myös esim. *n*-butyyliamiinin kalorimetrisena titrauksena, jolloin saadaan selville koko pinnan osalta keskimääräinen adsorptiolämpö [6].

3.3.2 Infrapunaspektroskopia

Infrapunaspektroskopia (IR) on hyvä menetelmä pinnan happamuuden tutkimiseen. Vetymuotoisten zeoliittien (esim. H-ZSM-5, H-MOR) hydroksyylioryhmät näkyvät IR-spektroskopiassa ja niihin tarttuneet emäsmolekyylit, kuten pyridiini ja ammoniakki, poistavat hydroksyylioryhmien venytykset spektristä [40]. Samaan tapaan voidaan havaita hydroksyylioryhmien venytysten ilmestyminen ammoniakkimuodossa olevista zeoliiteista ammoniakkia poistettaessa. Pyridiinin Lewis-paikkaan sitoutunut muoto ja Brønsted-paikkaan sitoutunut muoto on helppo erottaa toisistaan IR-spektrin perusteella [5], vaikka IR-spektristä ei suoraan voida nähdä elektronien siirtymisasetta (yksi elektroni vai elektronipari) [6]. Pyridiinin adsorptiovyöt (*engl.* adsorption bands) ovat kapeita, mikä mahdollistaa kvantitatiivisen tulkinnan, kun taas ammoniakin adsorptiovyöt ovat tyypillisesti leveitä [40]. Kijeński ja Baiker [6] korostavat, että pintapaikkojen happo-ominaisuudet voivat muuttua lämpötilan mukana eikä adsorbaatin muoto tällöin välttämättä pysy vakiona. Korrelaatiot tietyn adsorboituneen pintamuodon intensiteetin ja tiettyjen pinnan happopaikkojen tiheyden välillä eivät välttämättä riitä happopaikkajakauman analysointiin. Tämän vuoksi suhteellinen intensiteetti kuvaa todellista adsorboituneen muodon pitoisuutta vain, jos oletus vakioabsorptiokertoimesta pätee.

Happamuuden tutkimisessa voidaan käyttää ammoniakin ja pyridiinin lisäksi myös hiilimonoksidia, amiineja, vettä, kevyitä hiilivetyjä, vetyä, typpimonoksidia ja asetonitriiliä [40].

3.3.3 Adsorboituneen emäksen lämpötilaohjelmoitu desorptio

Lämpötilaohjelmoitua desorptiota (TPD) voidaan käyttää happamuuden määrittämiseen käyttämällä adsorbaattina jotain emästä, esim. ammoniakkia sen pienen koon vuoksi [13] tai alkyliamiineja metyyliamiinia lukuunottamatta [41]. Myös pyridiini sopii tähän tarkoitukseen [40], tosin ainakin MFI-tyypin zeoliiteilla (esim. ZSM-5) molekulaarinen diffuusio rajoittaa pyridiinin desorptiota [42].

Desorptiomaksimissa desorptio on saavuttanut maksiminopeutensa, joten $\frac{d\theta}{dt} = 0$ [14]. Mikäli systeemissä ei ilmene takaisinadsorptiota, adsorptiopaikat ovat energeettisesti homogeenisia ja desorptio on ensimmäistä kertalukua, desorptiomaksimin lämpötilan (T_m) ja desorption aktivoitumisenergian (E_d) välille saadaan yhteys

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{RA}, \quad (3.4)$$

missä β on lämmitysnopeus ja A Arrhenius-yhtälön muotoisen (2.4) desorptionopeuden lausekkeen frekvenssitekijä (*engl.* pre-exponential factor) [14]. Jotta sekä desorption aktivoitumisenergialle E_d että frekvenssitekijälle A saataisiin suoransovituksesta pätevät arviot, tulisi lämmitysnopeutta β muuttaa merkittävästi, mikä ei useinkaan ole mahdollista [14]. Jos mitataan desorptio eri pinnan peittoasteilla, saadaan yhteys desorption aktivoitumisenergialle ja pinnan peittoasteelle [5].

Menetelmän ongelma on siinä, että TPD-menetelmällä ei tiedetä, desorboituuko molekyyli Brønsted- vai Lewis-happopaikalta, jos näytteellä on molempia paikkoja. Samanaikaisesti tehdyllä *in situ* -IR-spektroskopiolla voidaan määrittää, millaisesta ympäristöstä molekyyli poistuu, ja yhdistää TPD-menetelmällä saatava tieto tähän. Myös takaisinadsorptio vaikeuttaa happamuuden määrittämistä. Mallintamalla voidaan määrittää erilaisten adsorptiopaikkatyyppien lukumäärä ja niitä vastaavat desorption aktivoitumisenergiat, joiden avulla voidaan ainakin järjestää näytteet happovahvuuden perusteella. [40]

3.3.4 Muut spektroskopiset menetelmät

UV- ja UV-vis-spektroskopia

Esimerkiksi antrakini, trifenylikarbinoli, N,N-dimetyylianiiliini, pyridiini ja trifenyylimetaani muodostavat Brønsted-happopaikkoihin liittyessään karbeniumioneja ja vastaavasti Lewis-happopaikkoihin liittyessään radikaalikationeja. Muut molekyylit, kuten bentseeni ja kumeeni, ionisoituvat vasta UV-säteilyn vaikutuksesta. Adsorboimalla erilaisia emäksiä ja seuraamalla adsorptiota UV-spektroskopiolla voidaan määrittää näytteen happamuusspektri. [5]

UV-vis-spektroskopiaa voidaan käyttää indikaattorin adsorption yhteydessä, jos halutaan tietää, onko indikaattorimolekyyli protonoitunut. UV-vis-spektroskopiaa on käytetty myös happamuuden määrittämiseen, mutta menetelmän käyttö on ongelmallista ja koejärjestelyjä pitäisi kehittää merkittävästi, jotta kvantitatiivinen tulkinta olisi luotettavaa. [43]

NMR-spektroskopia

Ydinmagneettisella resonanssispektroskopiolla (^{27}Al - ja ^1H -NMR) saadaan tietoa pinnasta kuten infrapunaspektroskopiallakin: sekä koetinmolekyylien (*engl.* probe molecule) avulla että ilman. Koska tutkittava aine on kiinteä, MAS NMR (magic

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

angle spinning NMR) -tekniikka on osoittautunut hyväksi, ja tulosten kvantifiointi on helpompaa kuin infrapunaspektroskopiassa. ^1H -NMR:llä pystytään erottamaan happamat hydroksyyli-ryhmät ei-happamista (silanoli-)ryhmistä. ^{27}Al -NMR:llä voidaan havaita tetraedrisesti koordinoituneet runkorakenteen alumiiniatomit, joihin on liittyneenä rakenteeseen kuuluvat happamat OH-ryhmät. Koetinmolekyyleinä on käytetty vettä, alkoholeja, bentseeniä, asetonia, asetyyliasetonia sekä fosfiineja. Myös ^{13}C :a sekä ^{15}N -isotooppia sisältäviä ammoniakkeja, pyridiiniä, amiineja sekä asetonitriliä on käytetty yhdistettynä ^{13}C - ja ^{15}N -NMR:aan. [40]

3.3.5 Kalorimetria

Happovahvuutta voidaan mitata myös määrittämällä emäksisten koetinmolekyylien adsorptiolämpöjä mikrokalorimetrilla. Adsorptiolämmöt ilmoitetaan usein peittoasteen tai adsorboituneen komponentin määrän funktiona ja mittauksissa mitataan sekä lämpö määrää että adsorboituneen komponentin määrää [5]. Menetelmän ongelmana on se, että täytyy käyttää jotain muuta menetelmää selvittämään, millaiselle paikalle koetinemäs adsorboituu, mutta toisaalta kalorimetrialla voidaan selvittää näytteen sisä- ja ulkopintojen adsorptiopaiikkojen happovahvuudet sekä pinnan homogeenisuus [40].

3.3.6 Katalyyttiset reaktiot

Katalyytin happamuutta voidaan tutkia myös katalyyttisillä reaktioilla. Joissain tapauksissa katalyytin aktiivisuus koereaktiossa voidaan yhdistää katalyyttipinnan happopaikkojen vahvuuteen, tyyppiin (Brønsted- vai Lewis-happopaikka) ja määrään [6, 44]. Reaktion valinnassa on otettava huomioon se, että sillä ei saa olla merkittäviä sivureaktioita eikä konversio saa olla liian suuri, jotta mitataan todellista kinetiikkaa eikä tuote inhiboi reaktiota [44]. Tulosten tulkinnan kannalta on oleellista tuntea adsorptio-, desorptio- ja diffuusiovaiheet, jotta ne voidaan erottaa varsinaisesta reaktionopeudesta [44]. Yleisesti käytettyjä reaktioita ovat alkeenien Z-E-isomerointi, alkeenien kaksoissidoksen siirtymä, alkoholien dehydraus sekä allyyliaromaattien krakkaus [6].

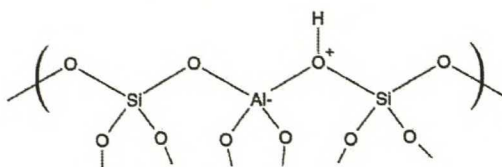
Happopaikkojen määrän ja vahvuuden arvioinnissa on omat ongelmansa. Teoriasa suuri määrä heikkoja happopaikkoja voi tuottaa saman tuloksen kuin pieni määrä vahvoja happopaikkoja, mutta aina näin ei kuitenkaan ole. Nyrkkisääntönä voidaan pitää, että jos zeoliitin erilaisten happopaikkojen aktivoitumisenergioiden erotus on yli 20 kJ/mol, korkeamman aktivoitumisenergian paikka ei osallistu reaktioon lainkaan. Eri reaktioiden tarvitsemaa happovahvuutta voidaan arvioida valmistamalla

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

katalyyttisarja myrkyttämällä katalyyttiä asteittain esim. adsorboimalla pyridiiniä ja sen jälkeen desorboimalla osa adsorboituneesta pyridiinistä lämmittämällä katalyyttinäytteet eri lämpötiloihin. Näin sarjassa on rakenteellisesti samanlaisia mutta eri määrän peitetyjä happopaikkoja sisältäviä katalyyttejä. Kokeissa havaittavien reaktioiden tarvitsemat happovahvuudet voidaan järjestää desorbointilämpötilan mukaan siten, missä lämpötilassa tehdyn desorboinnin jälkeen reaktio on ensin havaittavissa. Mikäli pyridiinin desorptio ei ole steerisesti estynyt, heikot happopaikat paljastuvat matalimmissa lämpötiloissa, ja korkeimmassa lämpötilassa esiin tuleva reaktio tarvitsee suurimman happovahvuuden. Tietyn reaktion katalysoimiseksi tarvitaan yleensä jokin vähimmäishappovahvuus, joka esimerkiksi alkaanien krakkauksessa on suurempi kuin alkeenien krakkauksessa. [44]

3.4 Zeoliittien happamuus

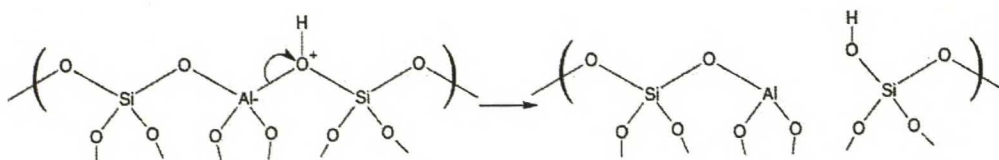
Brønstedin mukaan happo on protonin luovuttaja. Zeoliiteissa happopaikka sijaitsee $[\equiv\text{Si}\cdots(\text{OH})\cdots\text{Al}\equiv]$ -siltarakenteessa, joka voi luovuttaa protonin sopivalle vastaanottajalle (esim. pyridiini, ammoniakki, hiilivedyt). Zeoliittien runkorakenteissa sijaitsevia Brønsted-happopaikkoja luovutettujen OH-ryhmien muodossa ei ole toistaiseksi havaittu, kun taas runkorakenteen ulkopuolisia $\text{M}^+\text{-OH}$ -pareja voi esiintyä ja ne voivat toimia Brønsted-happopaikkoina. Zeoliittien Brønsted-happopaikkojen rakenne on esitetty kuvassa 3.2. [40]



Kuva 3.2. Brønsted-paikan rakenne alumiinisilikaatissa [45].

Lewis-happopaikat zeoliiteissa ovat joko runkorakenteen ulkopuolisia elektroniparin vastaanottavia paikkoja (esim. alumiinia ja happea sisältäviä komplekseja, kolmoiskoordinoituneita (*engl.* threefold-coordinated) alumiiniatomeja) tai alkali-, maaalkali- tai harvinaisten maametallien kationeja. Lewis-happopaikkojen luonne zeoliiteissa ei kuitenkaan ole aivan selvä. Zeoliiteissa voi olla myös Lewis-emäspaikkoja, jotka ovat runkorakenteen happiatomeissa tai erittäin negatiivisesti osittaisvarautuneissa hydroksyyli-ryhmissä. Lewis-paikan rakenne zeoliitissa on esitetty kuvassa 3.3. [40]

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN



Kuva 3.3. Mahdollinen Lewis-paikan rakenne alumiinisilikaatissa [45].

3.5 H-ZSM-5-zeoliitti ja ammoniakin vuorovaikutus sen kanssa

ZSM-5-rakenteessa on 12 erilaista T-atomipaikkaa [44] ja sen huokosten halkaisija on noin 5,5 Å (ångström = 1 Å = 0,1 nm) [35], mikä tekee siitä mikrohuokoisesta materiaalista ($d < 2 \text{ nm} = 20 \text{ Å}$) [2]. Ammoniakkimolekyylin halkaisija on vastaavasti noin 2,5 Å [3].

Karge ja Kärger [46] ovat koonneet eri lähteistä bentseenin, etyylibentseenin ja *p*-kysyleenin diffuusion aktivoitumisenergioita H-ZSM-5-zeoliitissa, ja ne ovat suuruusluokkaa 20-30 kJ/mol siten, että bentseenille tuo aktivoitumisenergia on pienin. Diffuusion lämpötilariippuvuutta voidaan kuvata Arrhenius-yhtälön (2.4) tapaan [1]

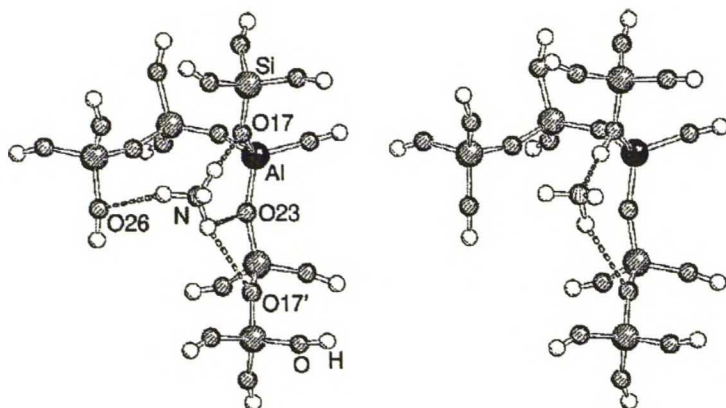
$$D(T) = D_{inf} \cdot e^{-E_f/RT}, \quad (3.5)$$

missä D_{inf} on diffusiviteetti äärettömässä lämpötilassa ja E_f diffuusion aktivoitumisenergia. Halkaisijaltaan alle 2 nm olevissa huokosissa eli mikrohuokosissa diffundoituvat molekyylit ovat jatkuvasti kontaktissa huokosseinämiin ja tällaista diffuusiota kutsutaan konfiguraationaaliseksi diffuusioksi (*engl.* configurational diffusion). Konfiguraationaalinen diffuusio on analoginen adsorboituneen molekyylin pintadiffuusion kanssa. Diffusiviteettiin vaikuttavat huokoshalkaisija, huokosseinämän rakenne, pinta-atomien ja diffundoituvien molekyyliden vuorovaikutukset, diffundoituvien molekyyliden muoto ja huokoskanavien yhteenliittymätavat. Diffuusiokertoimien vaihteluväli on suuri, $10^{-20} \dots 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, mutta verrattuna kaasujen diffuusion molekyyliden diffusiviteetti zeoliiteissa on selvästi pienempi.

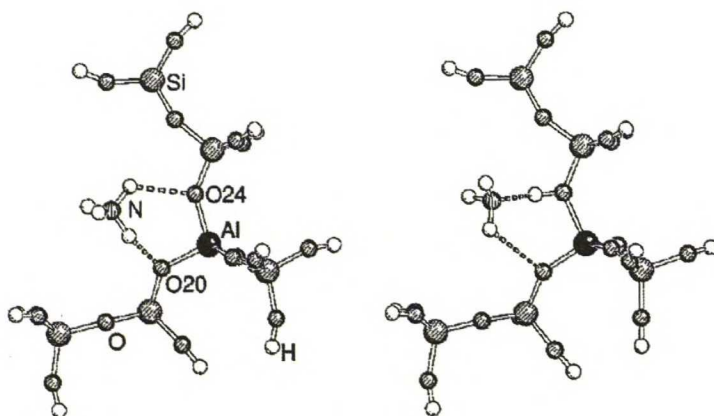
Brändle ja Sauer [47] käyttävät H-ZSM-5-zeoliitin ja ammoniakin vuorovaikutuksen tutkimiseen teoreettista menetelmää, joka yhdistää aktiivisen paikan ja jaksollisen zeoliittirakenteen mallien kvanttimekaanisen *ab initio* -laskennan sekä aktiivisen paikan ja zeoliittirakenteen vuorovaikutuksen arvioinnin ionienvälisellä kuorimallipotentiaalilla (*engl.* interionic shell model potential). Sekä neutraalin kompleksin ($\text{NH}_3 \cdot \text{H-ZSM-5}$) että ionikompleksin ($\text{NH}_4^+ \cdot \text{ZSM-5}^-$) mallit on laskettu stabiileimmassa REG-

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

paikassa sekä kanavien leikkauskohdassa (*engl.* channel intersection) CIS-paikassa. Adsorptiot näihin paikkoihin on esitetty kuvissa 3.4 ja 3.5. Sekä H-ZSM-5-zeoliitille että deprotonoidulle muodolle ZSM-5-zeoliitista sopivat samanlaiset mallit. Brändle ja Sauer saavat adsorptioenergiaksi REG-paikalle n. 106 kJ/mol ja CIS-paikalle n. 113 kJ/mol.



Kuva 3.4. $\text{NH}_3\cdot\text{H-ZSM-5}$ ja $\text{NH}_4^+\cdot\text{ZSM-5}^{-6}$ -tetraedrimallit REG-asennossa [47].



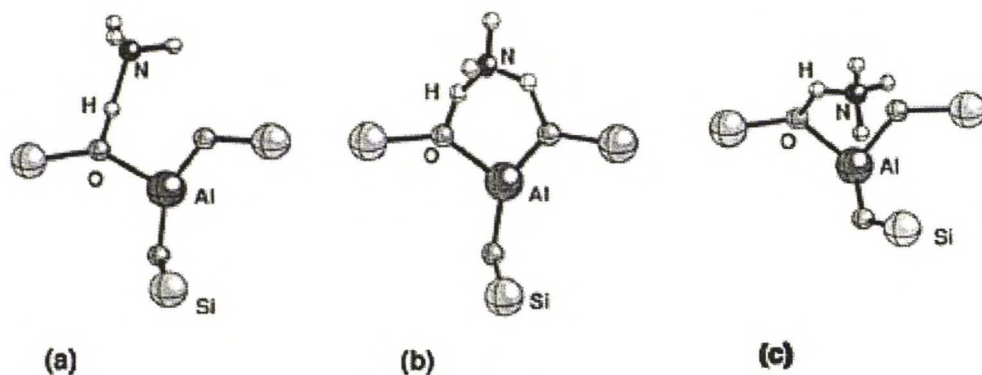
Kuva 3.5. $\text{NH}_3\cdot\text{H-ZSM-5}$ ja $\text{NH}_4^+\cdot\text{ZSM-5}^{-6}$ -tetraedrimallit CIS-asennossa [47].

Parrillo *et al.* [48] mittasivat mikrokalorimetrialla ammoniakin adsorptiolämmöksi H-ZSM-5-zeoliitilla 145 kJ/mol. He raportoivat, että adsorptiolämmöt olivat vakioita pinnan peittoasteesta huolimatta, mikä heidän mukaansa viittaa siihen, että Brønsted-paikat ovat keskenään energeettisesti samanlaisia.

Kyrlidis *et al.* [49] laskivat DFT-menetelmällä ammoniakin ja ZSM-5-zeoliitin vuorovaikutusta ja saivat adsorptioenergioiksi yksittäisessä (*engl.* isolated) zeoliittiklus-

LUKU 3. ZEOLIITIT JA NIIDEN HAPPAMUUDEN TUTKIMINEN

terissa Hartree-Fock-menetelmällä kaksihampaiselle ammoniakille 126,5 kJ/mol ja kolmihampaiselle ammoniakille 150 kJ/mol. Em. arvot ovat ammoniakin zeoliittipinnan kanssa ionisitoutuneille muodoille. Osana suurempaa kokonaisuutta olevalle (*engl. embedded*) zeoliittiklusterille perturbaatiomenetelmällä saadut vastaavat arvot ovat 162,0 kJ/mol ja 151,9 kJ/mol. Yksittäisessä zeoliittiklusterissa kolmihampainen ionisitoutunut muoto on stabiilein, kun taas osana suurempaa kokonaisuutta olevassa klusterissa kaksihampainen ionisitoutunut muoto on stabiilein. Yksihampaista sidosta ei laskentamenetelmällä saatu toteutumaan relaksoituneessa muodossa vaan siitä tuli relaksoinnilla kaksihampainen sidos. Ionimuotoinen adsorbaatti on energieettisesti 10 kJ/mol edullisempi kuin neutraali adsorbaatti. Kyrilidisin *et al.* mukaan adsorboitunut ammoniakkimolekyyli on vääristynyt alkuperäisestä tetraedrirakenteestaan ja myös zeoliitti uudelleenjärjestäytyy ammoniumionin läsnäollessa. Kuvassa 3.6 on esitetty ammoniakin yksi-, kaksi- ja kolmehampaisten muotojen mahdolliset sidosgeometriat zeoliiteissa.



Kuva 3.6. Ammoniakin (a) yksi-, (b) kaksi- ja (c) kolmehampaisten muotojen mahdolliset sidosgeometriat zeoliiteissa [49].

Luku 4

Ammoniakki-TPD, tulosten tulkinta ja mallintaminen

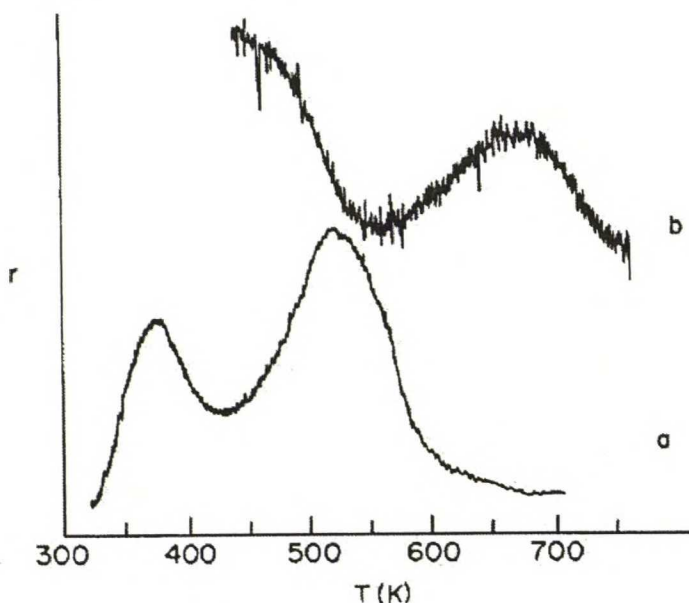
Ammoniakkia on adsorboitu näytteeseen joko pulsseina [50–52] tai jatkuvana kaasuvirtana [53–55] useimmiten 100 °C:n lämpötilassa, mutta myös huoneenlämpötilaa ja korkeitakin lämpötiloja (yli 200 °C) on käytetty. Analyysilaitteistona on käytetty yleensä joko massaspektrometriä (MS) [53] tai lämmönjohtokykydetektoria (TCD) [56, 57]. Myös infrapunaspektrometrin (IR) ja massaspektrometrin yhdistelmää on käytetty [58]. Kantajakaasuna on käytetty useimmiten heliumia. Reaktorit ovat yleensä kokonaan lasisia ammoniakin syövyttävyyden vuoksi. Ammoniakki-TPD-kokeita on tehty niin normaalipaineessa [55, 57] kuin alipaineessakin [53, 54, 58, 59]. Taulukossa 4.1 on esitetty ammoniakki-TPD:n tyypilliset koeolosuhteet. Paine arvot on esitetty alipainekokeille.

Taulukko 4.1. Ammoniakki-TPD:n tyypilliset mittausolosuhteet.

Suure	Vaihteluväli	Tyypilliset arvot
Katalyytin massa (mg)	50 ... 1000	80 ... 300
Adsorptiolämpötila (°C)	20 ... 242	90 ... 100
Lämmitysnopeus (°C/min)	1 ... 20	2 ... 10
TPD-lämpötila-alue (°C)	20 ... 800	90 ... 600
Painealue (kPa)	0,13 ... 13,3	1,3 ... 13,3

4.1 Ammoniakki-TPD-tulosten kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen tulkinta

H-ZSM-5-zeoliitin ammoniakki-TPD-kuvaajissa näkyy yhdestä kolmeen desorptiohuippua olosuhteista riippuen. Ilman normaalista poikkeavia käsittelyjä huippuja on yleensä kaksi (n. $150 - 180^\circ\text{C}$ ja n. $330 - 350^\circ\text{C}$) [50,60] tai kolme (edellisten lisäksi erittäin korkean lämpötilan desorptiomaksimi, n. $500 - 530^\circ\text{C}$) [61]. Kolmannen desorptiohuipun näkymisen oletetaan olevan seurausta zeoliitin valmistusmenetelmästä [61]. Hyvin pitkän (24 tuntia) huuhtelun jälkeen tehdyssä mittauksessa näkyy yksi desorptiomaksimi [54], samoin alipaineessa tehdyssä TPD-mittauksessa [53]. Pelkkä lämmitysnopeuden muutos voi vaikuttaa useita kymmeniä asteita desorptiomaksimin lämpötilaan [53]. Katalyyttiä voidaan myös käsitellä vesihöyryllä ennen ammoniakin adsorptiota, jolloin matalan lämpötilan desorptiohuippu poistuu [55,60]. Korkean lämpötilan desorptiomaksimi pysyy ennallaan vesihöyrykäsittelystä huolimatta. Farneth ja Gorte [43] esittivät kuvaajan 4.1, jossa on sekä alipaineessa (käyrä *a*) että normaalipaineessa (käyrä *b*) tehdyt TPD-kokeet samalla katalyytillä (näytteen massa kuitenkin eri) eri lämmitysnopeuksilla.



Kuva 4.1. Ammoniakki-TPD-kuvaajat H-ZSM-5-zeoliitille mikrovaa'alla mitattuna. Kuvaajassa *a* näytteen massa on 20 mg ja mittaus on tehty alipaineessa lämmitysnopeudella $20^\circ\text{C}/\text{min}$, kuvaajassa *b* massa on 44 mg ja mittaus on tehty typpivirtauksessa lämmitysnopeudella $5^\circ\text{C}/\text{min}$. [43]

LUKU 4. NH₃-TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

Kuvaajista on selvästi havaittavissa desorptiomaksimin lämpötilasiirtymä alempiin lämpötiloihin vakumoinnin vaikutuksesta. Lämpötilaero on yli 100 astetta, vaikka lämmitysnopeuksien ero vielä pienentää sitä. Yllättävää on, että kuvaajassa *a* on kaksi selvää desorptiohuippua, vaikka jo 24 tunnin huuhtelun jälkeen on raportoitu vain yksi desorptiomaksimi, tosin vakumointiaikaa adsorption ja lämmityksen välissä ei ole raportoitu.

Taulukossa 4.2 on esitetty vetymuotoisten MFI-rakenteisten zeoliittien ammoniakki-TPD-kokeiden tuloksia mittaussparametreineen. Kokeet on ryhmitelty taulukossa desorptiovaiheen paineen (*p*(TPD)) ja adsorptiolämpötilan (*T_{ads}*) mukaan. Mikäli painetta ei ole ilmoitettu, kyseessä on ilmanpaineessa toimiva koelaitteisto. Tulosten vertailtavuuteen vaikuttaa näiden lisäksi myös lämmitysnopeus (*β*).

Taulukko 4.2. Vetymuotoisten MFI-zeoliittien ammoniakki-TPD-tuloksia mittaussparametreineen.

Si/Al	<i>T_{ads}</i> (°C)	<i>β</i> (°C/min)	<i>p</i> (TPD) (kPa)	<i>n</i> (NH ₃) (mmol/g)	<i>T_{max}</i> (°C)	viite
250	20	10		0,063	148 & 350	[55]
15,6	RT ^a	10		–	280 & 650	[62]
42	90	7,5		–	450 & 600	[50]
14,5–500	100	15		0,34–0,39 ^b	355 & 449 ^b	[63]
11,9	100	10		–	200 & 350	[60]
15–500	100	10		0,25–0,29	200 & 350	[56]
11,9–29	100	10		0,42–0,70	150 & 300	[58]
14,6 ^c (22,8 ^d)	100	10		0,58 (0,35)	250 & 490	[64]
36–46	100	10		0,39–0,46	445 ^e	[54]
5,15	150	2–20		0,24–0,26	420	[51]
15 (28)	242	2–20		0,60 (0,28)	430–480	[52]
28	250	1–20		0,28	400–450	[65]
20	100	1–10	0,13	0,154	250–300	[53]
20 (35)	100	2,5	1,3	0,562	250	[59]
37,5	100	10	13,3	0,30	150, 350 & 500	[61]
11,9–50	100	10	13,3	–	140 & 350	[66]

^aRT = huoneenlämpötila.

^bSi/Al-suhde 51.

^cNanohuokoinen materiaali.

^dMikrohuokoinen materiaali.

^eSi/Al-suhde 46.

Adsorptiolämpötilan nostaminen näyttää vaikuttavan siten, että matalamman lämpötilan desorptiomaksimi (n. 150 – 280 °C) ei esiinny enää adsorptiolämpötilan saavuttaessa 150 °C. Korkeamman lämpötilan desorptiomaksimin lämpötila-alue on varsin laaja, 300 – 650 °C kokeesta riippuen. Lämmitysnopeuksien vaikutusten vertailu

LUKU 4. NH₃-TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

eri koelaitteistojen välillä ei ole yksinkertaista, mikä on otettava huomioon tuloksia analysoitaessa. Vertailtavuuden heikkous on erityisen hyvin havaittavissa ilmanpaineessa tehdyistä kokeista, joissa on sama adsorptiolämpötila ja lämmitysnopeus. Desorptiomaksimien lämpötila voi samanlaisista mittausolosuhteista huolimatta poiketa 50 – 100 °C:lla laitteistosta riippuen. Alipaineessa tehdyn desorptiovaiheen kokeissa desorptiolämpötilat riippuvat alipaineen suuruudesta, paineissa 0,13 kPa ja 1,3 kPa tehdyt kokeet tuottavat samanlaisia tuloksia ja vastaavasti paineessa 13,3 kPa tehdyt kokeet keskenään. Jonkinlainen raja ilmeisesti on painevälillä 1,3–13,3 kPa, koska tuolla välillä desorptiomaksimien määrä muuttuu. Desorboitunut ammoniakkimäärä riippuu selvästi zeoliitin alumiinimäärästä ja adsorptiolämpötilasta. Zeoliitin partikkelikoko on useissa artikkeleissa ilmoittamatta.

4.2 Ammoniakki-TPD:n mallintaminen ja saadut mallinustulokset

Ammoniakki-TPD:tä on mallinnettu useilla eritasoisilla menetelmillä monin erilaisin oletuksin etenkin diffuusion ja takaisinadsorption merkittävyydestä. Käytetyt menetelmät voidaan jakaa esimerkiksi ilman reaktorimallia [50–53, 57, 65, 67, 68] ja erilaisten reaktorimallien kanssa [30, 60, 69] toimiviin menetelmiin.

4.2.1 Käytetyt mallinnusmenetelmät

Forni *et al.* [51] etsivät ammoniakki-TPD:n nopeutta määräävää vaihetta (*engl.* rate-determining step, RDS) vertailemalla eri malleilla saatuja tuloksia. Käytetyt mallit olivat: (1) ei takaisinadsorptiota ja desorptio määräävä, (2) vapaa takaisinadsorptio ja desorptio määräävä ja (3) partikkelin sisäinen diffuusio määräävä vaihe. Eri lämmitysnopeuksille etsittiin kullekin parhaiten sopiva malli optimoimalla kineettiset parametrit epälineaarisella regressiolla ja vertaamalla saatuja sovituksia. Tulokseksi H-ZSM-5-zeoliitille (Si/Al = 5,15) saatiin, että lämmitysnopeudella $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ rajoittavana vaiheena oli desorptio vapaan takaisinadsorption kera ja lämmitysnopeudella $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ desorptio ilman vapaata takaisinadsorptiota.

Koch *et al.* [65] ja Hunger *et al.* [67] mallinsivat ammoniakki-TPD:tä Fredholmin integraaliyhtälöön

$$g(y) = \int_a^b K(x,y)f(x)dx \quad (4.1)$$

perustuvalla menetelmällä, jossa mukaan otetaan diffuusio ja jopa diffuusion lämpö-

LUKU 4. NH₃-TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

tilariippuvuus sillä oletuksella, että pitkän kantaman itsediffuusion (*engl.* long-range self-diffusion) aktivoitumisenergia ja isosteerinen adsorptiolämpö ovat samaa suuruusluokkaa. Mallissa on oletettu diffuusion ja takaisinadsorption sisältyvän Arrheniuksen yhtälön (2.4) muotoiseen desorptionopeusvakioon ja lisäksi oletetaan, että desorptio on ensimmäistä kertalukua. Desorption integraaliyhtälö on muotoa

$$r_d(T) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} K(E,T) f(E) dE, \quad (4.2)$$

missä $r_d(T)$ on kokeellisesti määritetty desorptionopeus, $K(E,T)$ TPD-systeemiä ja menetelmää kuvaava ydinfunktio (*engl.* kernel function) ja $f(E)$ tuntematon desorptioenergiajakaumafunktio. Integraaliyhtälömuoto saadaan numeerista, kvadratuureihin perustuvaa ratkaisua varten muutettua matriisiyhtälöksi ja sen jälkeen ratkaistua singulaariarvohajotelmalla. Ratkaisu perustuu pienimmän neliösumman optimointiin Arrheniuksen yhtälön (2.4) frekvenssitekijää A muuttamalla.

Katada *et al.* [66] simuloivat ammoniakki-TPD:tä yhtälöllä

$$C_g = \frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{P^0}{RT} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}, \quad (4.3)$$

missä C_g = ammoniakin kaasufaasikonsentraatio (mol m⁻³),

A_0 = happokonsentraatio (mol kg⁻¹),

W = näytteen massa (kg),

F = kantajakaasun virtausnopeus (m³ s⁻¹),

P_0 = paine STP-tilassa,

ΔH = happovahvuus (J mol⁻¹) ja

ΔS = desorption entropiamuutos (J K⁻¹ mol⁻¹),

jossa muutettiin desorptiomäärää ja adsorptiolämpöä eli happovahvuutta mahdollisimman hyvän sovituksen saamiseksi. Yhtälössä on otettu huomioon ammoniakin takaisinadsorptio. Myös Niwa ja Katada [60], Miyamoto *et al.* [70] sekä Niwa *et al.* [71] käyttivät tätä samaa yhtälöä ja käyränsovitusmenetelmää TPD-spektriin analysointiin. Niwa ja Katada [60] tulkitsivat, että parametrit, joilla saadaan paras sovitus, kuvaavat zeoliitin happamuutta. Heidän mukaansa yhdestä TPD-kokeesta saadaan selville happopaikkamäärä, keskimääräinen happovahvuus ja sen jakauma.

LUKU 4. NH₃-TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

Masuda *et al.* [53] tekivät ammoniakki-TPD-kokeita alennetussa paineessa heliumvirtauksessa takaisinadsorption ja hitaan aineensiirron aiheuttamien ongelmien vähentämiseksi. Myös heikosti sitoutunut ammoniakki saadaan näin desorboitua heti kokeen alussa. Mallin oletuksiin kuului, ettei ammoniakin takaisinadsorptiota eikä partikkelin sisäistä tai ulkoista aineensiirtoa tarvitse huomioida. Lisäksi oletettiin, että desorptiota voidaan kuvata sarjalla irreversiibeileitä ensimmäisen kertaluvun reaktioita ja reaktionopeusvakiot noudattavat Arrheniuksen yhtälöä aktivoitumisenergialla E ja frekvenssitekijällä $k_0(E) = \alpha e^{\beta E}$. Frekvenssitekijän aktivoitumisenergiariippuvuudesta käytettiin termiä kompensatiovaikutus (*engl.* compensation effect). Frekvenssitekijän vakiot α (yksikkö 1/s) ja β (yksikkö mol/kJ) määritettiin mallinnuksessa ja niiden lisäksi laskettiin aktivoitumisenergiajakauma, jonka perusteella pääteltiin, ovatko happopaikat samanlaisia vai erilaisia keskenään. Lisäksi tutkittiin näytemassan ja kantajakaasun virtausnopeuden suhteen muutosten vaikutusta.

Costa *et al.* [50, 57, 68] käyttivät ammoniakki-TPD:n mallintamiseen digitaalista dekonvoluutiota, jossa on käytetty adsorptiopaikoille sarjaa desorption aktivoitumisenergioita (45–200 kJ/mol) ja sovitettu mittaustuloksiin paras mahdollinen yhdistelmä näistä adsorptiopaikoista, joilla on erisuuruiset desorption aktivoitumisenergiat. Mallin oletuksia olivat, että takaisinadsorptiota ei ole, desorptio on ensimmäistä kertalukua ja irreversiibeliä ja adsorboituneiden molekyylien välillä ei ole vuorovaikutusta.

Hunger *et al.* [52] mallinsivat MFI-zeoliitin ammoniakki-TPD:tä atomistisilla adsorptiosimulaatioilla, jotka perustuivat *grand canonical ensemble* Monte Carlo -simulaatioihin ja kirjallisuudesta saatuun potentiaalimalliin molekyylien välisestä vuorovaikutuksesta, jossa oletetaan adsorbaatti-adsorbenttisysteemin potentiaalienergian koostuvan atomikeskusten välisistä Coulomb- ja Lennard-Jones (van der Waals) -vuorovaikutuksista. Kriittisiä oletuksia tehtiin vain molekyylien ja adsorbentin rakenteesta. Mallinnuksessa oletettiin, että systeemi on äärettömän laimea ja ettei sorbaatti-sorbaattivuorovaikutuksia ole. Mittauksia tehtiin useilla lämmitysnopeuksilla, näytemäärillä ja kantokaasun virtausnopeuksilla.

Rodríguez-González *et al.* [56] käyttivät ammoniakki-TPD-tulosten tulkinnan pohjana Katadan *et al.* [66] esittelemää yhtälöä (4.3), jossa oletetaan ensimmäisen kertaluvun desorptio ja ammoniakin vapaa takaisinadsorptio. Rodríguez-González *et al.* muokkasivat Katadan *et al.* yhtälöä jakamalla entropiatermin ammoniakin höyrystymisentropiaksi ja ammoniakin ja heliumin sekoitusentropiaksi, joista ensimmäinen on vakio ja jälkimmäinen saadaan laskettua lämpötilan funktiona. Lisäksi entalpiatermi muutetaan jakaumaksi vakioarvon sijaan. Siinä missä Katada *et al.* sovittivat matalan lämpötilan desorptiohuippuun Gaussin käyrän, Rodríguez-González *et al.* sovit-

LUKU 4. NH₃-TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

tavat desorptiohuippuihin Haarhoff–Van der Linde -funktion (HVL-funktio), joka on muotoa

$$y = \frac{a_0 a_2 / a_1 a_3 \sqrt{2\pi} \exp(-1/2(x - a_1/a_2)^2)}{1 / \exp(a_1 a_3 / a_2^2 - 1) + 1/2(1 + \operatorname{erf}(x - a_1/\sqrt{2}a_2))}, \quad (4.4)$$

missä a_0 on käyrän pinta-ala, a_1 sen keskipiste, a_2 sen leveys ja a_3 käyrän vääristymä. Rodríguez-González *et al.* kuitenkin toteavat, että HVL-funktion saa aina sovitettua hyvin mittaustuloksiin, koska se riippuu vahvasti niistä arvoista, joita käytetään käyrän simulointiin.

Finke *et al.* [30] kokosivat ammoniakkin massataseisiin perustuvan mallin, jossa reaktoria kuvataan CSTR-mallilla (sekoitussäiliöreaktori, *engl.* continuous stirred-tank reactor). Heidän mukaansa zirkoniumoksidin (ZrO₂) ollessa kyseessä diffuusiota ei tarvitse ottaa huomioon, mutta tarvittaessa pintadiffuusion vaikutukset voitaisiin selvittää Monte Carlo -simulaatioilla. Mallinnuksessa oletettiin, että zirkoniumoksidin pinnalla on kaksi erilaista adsorptiopaiikkaa ja että molempiin paikkoihin adsorptio on aktivoimaton ($E_{ads} = 0$ kJ/mol). Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijät on selvitetty kirjallisuudesta vapaiden parametrien vähentämiseksi. Parametrit estimoitii epälineaarisella regressiolla koetuloksiin verraten.

4.2.2 Saadut mallinnustulokset

Taulukossa 4.3 on esitetty yhteenveto MFI-rakenteisten zeoliittien ammoniakki-TPD-mallinnuksesta ja saaduista tuloksista. Taulukossa on ilmoitettu mallinnuksessa käytettyjen kokeiden määrä, mikäli se on tiedossa, mallinnusvaiheessa muutetut parametriarvot (t_{id} on huuhtelu-aika adsorption ja lämmityksen välissä ja F kantajakaasun virtausnopeus), diffuusion ja takaisinsorption huomioiminen mallissa (+ huomioitu, – jätetty huomioimatta) sekä saadut kineettiset parametrit.

Taulukko 4.3. Ammoniakki-TPD-mallinnus ja tulokset.

kokeita	muutetut param.	diff.	t.ads.	A (s ⁻¹)	E_d (kJ/mol)	viite
4	T_{ads} (t_{id})	+	+	$120-7 \cdot 10^6$	60–160	[51]
>4	β , m_{cat}	–	–	$(3 \cdot 10^9)$	120–150	[52]
	β	+	+	$5 \cdot 10^7$	120–160	[65]
>4	β	+	+	$(1,83 \cdot 10^8)$	145 ± 1	[67]
1	T_{ads}	–	–		45–116	[50]
	β , m_{cat} , F	–	+		129	[60]
	$p(\text{TPD})$, m_{cat}	–	+		131–133	[69]
	β , T_{ads}	–	–		50–160	[53]
	t_{id}	–	+		129–161	[56]

LUKU 4. NH_3 -TPD, TULOSTEN TULKINTA JA MALLINTAMINEN

Kuten taulukosta voidaan huomata, hyvin usein mallinnuksessa käytetty mittausaineisto on kertomatta. Myöskään mallinnuksessa muutettuja parametriarvoja ei ole yleensä kerrottu suoraan, minkä vuoksi taulukon tiedot ovat luultavasti puuttelliset. Diffuusion ja takaisinsorption rooli mallinnuksessa tavallisesti on kerrottu, mutta valitun mallin perustelut usein puuttuvat. Saadut tulokset ovat raportoinniltaan koeparametrien tasoa, simuloitujen desorptiokäyrien rinnalla ei aina edes näytetä mitattuja käyriä. Arrheniuksen vakioiden arvoja ei juurikaan ole raportoitu, taulukossa suluissa oleva arvo tarkoittaa mallinnuksessa käytettyä vakioarvoa, jolla on saatu paras sovitus. Saadut desorption aktivoitumisenergiat (tai mallista riippuen adsorptiolämmöt, joka kuitenkin on sama asia adsorption ollessa aktivoimaton) vaihtelevat runsaasti, tyypillisesti E_d -arvot vaikuttavat olevan noin 120–160 kJ/mol.

4.2.3 Kommentteja käytetyistä mallinnustavoista ja mallinnuksen raportoinnista

Mallinnusartikkeleissa on valitettavan usein puutteita etenkin saadun mallin fysikaalisen taustan ja parametriestimoinnin hyvyyden tarkastelun osalta. Fredholmin integraaliyhtälön ydinfunktiota ei ollut raportoitu, vaikka sillä kuvattiin systeemiä ja siksi sen fysikaalisen järkevyyden arviointi olisi erittäin oleellista. Toisaalta Haarhoff–Van der Linde -funktiosta todetaan, että sen saa aina sovitettua mittaustuloksiin, joten onko HVL-funktiolla mitään fysikaalista merkitystä vai onko se vain mielivaltainen funktio, joka sopii mittaustuloksiin niiden kuvaamasta ilmiöstä riippumatta?

Mallinnusprosessin lisäksi myös mallinnuksessa käytetty mittausaineisto on harvoin ilmoitettu, ja perustelut mallinnuksessa käytettyihin oletuksiin aineensiiirrosta ja desorptiomallista on usein käsitelty pinnallisesti tai jopa jätetty kokonaan käsittelemättä. Tulosten raportoinnin ongelmakohtia ovat saatujen parametriarvojen yksikäsitteisyys ja luotettavuus, keskinäiset korrelaatiot ja luottamusvälit on raportoitu niukasti, jos lainkaan.

Luku 5

Kirjallisuusosan yhteenveto

Lämpötilaohjelmoitua desorptiota on mallinnettu lukuisin eri tavoin ja hyvin erilaisin oletuksin esimerkiksi diffuusion ja takaisinadsorption vaikutuksista systeemiin. Valitettavan yleinen heikkous tulosten tulkinnassa on luotettavuusanalyysien ja fysiikkaalisen järkevyyden pohdinnan puuttuminen muuten laajastikin raportoiduista mallinnussysteemeistä. Tämä tullaan ottamaan huomioon työn tutkimusosassa. Happamuuden tutkimusmenetelmiä on lukuisia ja niillä saadaan hyvin erilaisia tietoja zeoliittien happamuudesta. Etenkin ammoniakin lämpötilaohjelmoidun desorption tuloksista voidaan saada paljon kineettistä informaatiota, mutta jos halutaan tietoa nimenomaan Lewis- tai Brønsted-happopaikoista, tarvitaan muita, usein spektroskopisia tutkimusmenetelmiä TPD-menetelmän tueksi. Zeoliittimateriaalit ovat hyvin huokoisia, minkä vuoksi partikkelin sisäisen diffuusion tarkastelu on tärkeää ja tulee ottaa huomioon TPD-mallinnuksessa. Niin TPD-tuloksia keskenään kuin muidenkin mittausmenetelmien tulosten kanssa vertailtaessa voidaan havaita, että eri tutkimuksissa on saatu hyvin erilaisia tuloksia esimerkiksi adsorptiolämmöille. Tulosten soveltamisessa tulee niiden keskinäisen hajonnan lisäksi ottaa huomioon myös mittausolosuhteiden erot todellisiin prosessiolosuhteisiin.

Osa II

Tutkimusosa

Tämän diplomityön tutkimusosan tavoitteena on määrittää H-ZSM-5-zeoliitin ja ammoniakin muodostaman systeemin adsorptio-desorptiokinetiikka analysoimalla ja mallintamalla ammoniakki-TPD-kokeiden tuloksia. Mallinnusta varten on luotava soveltuva fysikaalis-kemiallinen malli, joka kuvaa tarvittavat ilmiöt adsorptiosta ja desorptiosta alkaen. Mallin muodostamisen lisäksi se on kuvattava matemaattisesti, toteutettava numeerisesti, yhdistettävä optimointimenetelmään ja saatava kaikki tarvittavat osat toimimaan yhdessä ohjelmakoodina parametrien estimointia varten. Tämän jälkeen on etsittävä mittaustuloksiin sopiva malli ja estimoitava sopivat parametrit. Saatujen tulosten luotettavuutta ja mielekkyyttä on arvioitava kriittisesti ja tarvittaessa vielä jatkettava sopivan mallin etsintää.

Luku 6

Ammoniakki-TPD-kokeet ja niiden mallintaminen

Tutkimusosassa tutkitaan ja mallinnetaan ammoniakin ja H-ZSM-5-zeoliitin vuorovaikutuksen kinetiikkaa. Tässä työssä koeaineistona käytetään ammoniakki-TPD-mittaustuloksia, jotka saatiin IDECAT-verkoston kautta Technische Universität Münchenistä, Saksasta. IDECAT (lyhenne sanoista *Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for a Sustainable Production*) on Euroopan Unionin kuudennen puiteohjelman huippuosaamisen verkosto, ja siinä on mukana 17 yliopistoa ja tutkimuskeskusta 12 maasta.

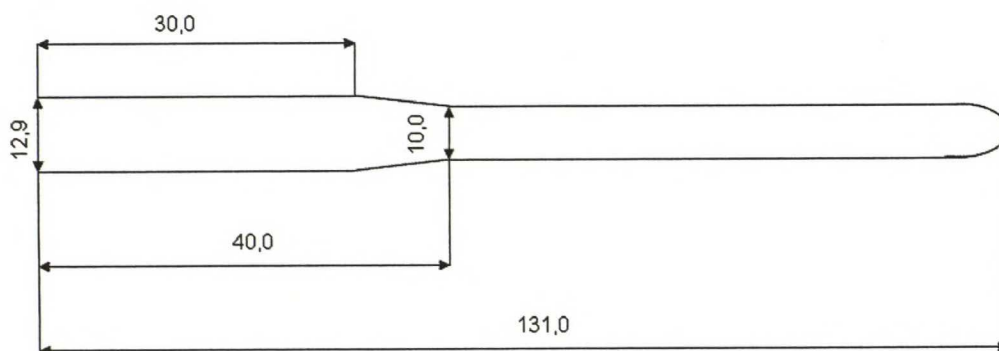
Tutkimusosan sisältö painottuu mittaustulosten käsittelyyn, analysointiin ja mallinnukseen eikä niinkään kokeiden suorittamiseen. Kokeiden suoritustiedot on raportoitu siinä laajuudessa kuin tietoja Saksasta on saatu. Mittaustulosten käsittelyssä ja mallinnuksessa on käytetty Mathworksin MATLAB-ohjelmiston versiota R2007a ja sen Optimization Toolbox -lisäosaa.

6.1 Kokeiden suoritus

Kokeet tehtiin Technische Universität Münchenissä (TUM) 26.1.–7.2.2009. Laitteisto koostui kuudesta rinnakkaisesta reaktorista, joista viittä käytettiin mittauksissa. Yksittäisen reaktorin kaaviokuva on esitetty kuvassa 6.1. Katalyyttipeti sijaitsee reaktorin päässä ja sen lämpötilaa mitattiin termoelektrodilla. Katalyyttinä oli kaupallinen H-ZSM-5-zeoliitti, jonka Si/Al-suhteeksi oli atomiabsorptiospektrometrialla (*engl.* atomic absorption spectrometry, AAS) määritetty 45,5.

Ennen varsinaisia kokeita tehtiin useita esikokeita, joita käytettiin lämmön- ja aineensiirron vaikutusten tutkimiseen. Esikokeissa tutkittiin näytteen massan (noin 10,

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN



Kuva 6.1. TPD-reaktori, reaktorin dimensiot millimetreinä.

25, 50, 100 ja 150 mg), partikkelikoon (0,25 – 0,50 mm, 0,50 – 0,71 mm, 0,71 – 1,0 mm ja 1,0 – 1,4 mm) sekä adsorptio- ja desorptiovaiheiden välisen vakumointiajan vaikutusta mittaustuloksiin.

Esikokeiden perusteella varsinaisissa kokeissa valittiin käytettäväksi näyttemääräksi 50 mg ja partikkelikoiksi 0,28 – 0,50 mm ja 0,71 – 1,0 mm. Ammoniakki adsorboitiin näytteelle 100 °C:n (koesarja 1) tai 200 °C:n (koesarja 2) lämpötilassa ja 1 millibaarin paineessa, minkä jälkeen reaktoria vakumoihtiin neljä tuntia ylimääräisen ammoniakin poistamiseksi. Vakumoinnin jälkeen paine reaktorissa oli noin $7 - 8 \cdot 10^{-3}$ millibaaria. Kinetiikan mallinnusta varten käytettiin kolmea eri lämmitysnopeutta: 7, 12 ja 17 °C/min. Näyte lämmitettiin adsorptiolämpötilasta noin 760 °C:een. Näytteeltä desorboitunutta ammoniakia mitattiin massaspektrometrin massaluvulla 16 kustakin reaktorista noin 38 sekunnin välein. Myös näytteen lämpötila mitattiin 38 sekunnin välein asteen tarkkuudella. Varsinaisten koesarjojen tiedot on esitetty taulukossa 6.1, jossa T_{ads} on adsorptiolämpötila, β lämmitysnopeus ja d_p zeoliittipartikkelin halkaisija. Varsinaisten kokeiden lisäksi tehtiin kolme toistokoesarjaa, kaksi ennen varsinaisia koesarjoja ja yksi niiden jälkeen, reaktoreiden ja koepäivien välisten erojen tutkimiseksi. Toistokokeena tehtiin koesarjan 1 reaktorin 1 koe.

TPD-kokeiden lisäksi näytteestä mitattiin huokoisuus- ja pinta-alatiedot sekä happokapasiteetti. Huokoisuusmittaukset tehtiin N_2 -fysisorptiolla. BET-pinta-ala oli 423 m^2/g , kokonaishuokostilavuus 0,38 cm^3/g , mikrohuokostilavuus 0,09 cm^3/g ja makrohuokostilavuus 0,06 cm^3/g . Pienemmän partikkelifraktion tiheys on $0,436 \pm 0,003$ g/cm^3 ja suuremman $0,477 \pm 0,007$ g/cm^3 . Jauhemaisen zeoliitin tiheydeksi mitattiin $0,382 \pm 0,016$ g/cm^3 . Happokapasiteetti mitattiin adsorboimalla näytteelle ammoniakia 100 °C:n lämpötilassa. Mikrovaakalla zeoliitille adsorboituneeksi ammoniakimääräksi saatiin 0,37 mmol/g.

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

Taulukko 6.1. Varsinaisten koesarjojen tiedot.

koesarja 1			
reaktori	T_{ads} (°C)	β (°C/min)	d_p (mm)
1	100	7	0,28–0,50
2	100	7	0,71–1,0
3	100	12	0,28–0,50
4	100	12	0,71–1,0
5	100	17	0,28–0,50
koesarja 2			
reaktori	T_{ads} (°C)	β (°C/min)	d_p (mm)
1	200	7	0,28–0,50
2	200	7	0,71–1,0
3	200	12	0,28–0,50
4	200	12	0,71–1,0
5	200	17	0,71–1,0

6.2 Mittaustulosten esikäsittely

Saatu lämpötila- ja ionivirta-aineisto tihennettiin lineaarisesti interpoloimalla siten, että kahden peräkkäisen aikapisteen väli oli kymmenesosa alkuperäisestä, koska optimointia varten 38 sekuntia on liian harva mittaussväli. Tihennyksen jälkeen yhdenmukaistettiin varsinaiset reaktoritulokset lämpötila-aineiston osalta vastaavien reaktoreiden toistokokeiden mittaustuloksia käyttäen. Pohjaviivan säätö tehtiin pudottamalla käyriä vakiolla alaspäin siten, että kunkin kokeen minimipitoisuus on 0. Saadut ionivirtatulokset kalibroitiin ainemäärävirroiksi siten, että ajan suhteen puolisuunnikassäännöllä integroidun desorptiokäyrän pinta-ala vastaa 0,37 millimoolia ammoniakkaa zeoliittigrammaa kohden, mikä on mitattu H-ZSM-5:n adsorptiokapasiteetiksi 100 °C:ssa. Korkeammassa adsorptiolämpötilassa tehdyille kokeille ei saatu vastaavia adsorptiokapasiteettiarvoja, joten niitä ei voitu kalibroida eikä käyttää mallinnuksessa.

6.3 TPD-systeemin ja zeoliittipartikkelin kuvaus

TPD-kokeen simulointia varten systeemistä on luotava malli. Mallin tärkeimpiä osia ovat yksittäisen katalyyttipartikkelin malli sekä reaktorin olosuhteiden kuvaus. Lisäksi adsorptioilmiö täytyy kuvata lämpötilariippuvuuksineen. Tässä systeemissä myös huokosdiffuusio lämpötilavaikutuksineen tulee ottaa huomioon, koska partikkelikoko vaikuttaa tuloksiin. Lähestymistavaksi valittiin mikrokineettinen mallinnus.

6.3.1 Reaktorin ja partikkelisysteemin kuvaus

Esikokeiden tulosten perusteella oletetaan, että katalyyttipeditssä ei esiinny pitoisuus- eikä lämpötilagradientteja. Reaktorissa ei ole virtausta katalyyttipedin läpi vaan kyseessä on alipainereaktori. Reaktorin taustapaineeksi vakumoinnin jälkeen on ilmoitettu $7\text{--}8\cdot 10^{-3}$ millibaaria. Tätä arvoa käytetään ammoniakkipitoisuuden laskemiseen partikkelien ulkopinnalla. Ideaalikaasulakia ($pV = nRT$) käyttämällä saadaan $10\cdot 10^{-3}$ millibaarin ($= 1\text{ Pa}$) paineessa ja $100\text{ }^{\circ}\text{C:n}$ ($= 373\text{ K}$) lämpötilassa partikkelin ulkopinnan ammoniakikonsentraatioksi

$$u = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{1\text{ Pa}}{8,31451\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 373\text{ K}} \approx 3,2244 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}/\text{cm}^3. \quad (6.1)$$

Partikkelipedin vaikutuksen oletetaan olevan yksittäisten partikkelien vaikutusten summa eikä partikkelien oleteta vuorovaikuttavan keskenään.

Seuraavaksi esitettävä partikkelimallin johto on matemaattisilta osiltaan esitetty kokonaisuudessaan liitteessä A, tässä käydään tarkemmin läpi tehtyjä oletuksia ja niiden seurauksia. Partikkelimallissa oletetaan, että zeoliittipartikkelit ovat pallomaisia ja partikkelin säteenä R_p käytetään keskiarvoa kyseessä olevan partikkelikoon säteestä. Esikokeiden ja varsinaisten kokeiden tuloksista huomataan zeoliitin partikkelikoon vaikuttavan tuloksiin, joten partikkelin sisäinen aineensiirto tulee ottaa huomioon mallinnuksessa. Tässä työssä partikkelin sisäinen aineensiirto on mallinnettu efektiivisen diffuusion mekanismin mukaan lähtien Fickin laista

$$W = -D_e \frac{dc}{dr}, \quad (6.2)$$

missä W on aineen vuo pinta-alaa kohden, D_e diffusiviteetti ja dc/dr konsentraation paikkaderivaatta. Partikkelin sisäisen diffuusion lisäksi partikkelin tilaan vaikuttavat adsorptio ja desorptio. Adsorptiopaikkamallista riippumatta reaktionopeutta r'_A voidaan kuvata yhtälöllä

$$r'_A = -N_{tot} \frac{d\theta}{dt}, \quad (6.3)$$

missä N_{tot} on adsorptiopaikkojen kokonaismäärä ja reaktionopeuden yksiköksi saadaan $\mu\text{mol}/(\text{mg}_{cat}\cdot\text{s})$. Pinnan peittoaste ($\theta = 0\ldots 1$) on osuus adsorptiopaikoista, joihin on kiinnittynyt adsorbaattia. Kun tiedetään, että tutkittava zeoliitti on H-muodossa ja että sen Si/Al-suhde on 45,5, saadaan zeoliittien rakennekaavan 3.1 perusteella laskettua alumiinin ainemäärä zeoliittigrammaa kohden. Zeoliitin moolimassaksi saadaan 2839 g/mol ja yhdessä moolissa zeoliittia on yksi mooli alumiiniatomeja. Alumiiniatomeja on siis $0,3522\text{ mmol/g}$. Mitattu ammoniakki-adsorptiomäärä

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

zeoliittigrammaa kohden (0,37 mmol NH₃/g) vaikuttaa järkevältä, kun oletetaan, että yhtä alumiiniatomia kohden adsorboituu yksi ammoniakkimolekyyli. Mitatut adsorptiomäärät ovat siis melko lähellä saatua teoreettista alumiiniatomien pitoisuutta. Näiden tietojen valossa pinnan peittoasteen alussa oletetaan olevan jotakuinkin 1, numerikaan vuoksi arvoksi on valittu $\theta_0 = 0,998$. Kaavan 6.3 differentiaalitermin $\frac{d\theta}{dt}$ paikalle sijoitetaan kunkin adsorptiopaikkamallin mukainen termi ja useamman adsorptiopaikan mallissa paikkojen vaikutukset voidaan summata.

Partikkelin sisäisestä diffuusiosta johtuvasta aineen vuosta ja aineen desorptionopeudesta saadaan muodostettua tase pallokuorimaiselle kerrokselle, jonka paksuus on Δr , pinta-ala $4\pi r^2$ ja tilavuus ΔV :

$$\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 W_{Ap}|_r - 4\pi r^2 W_{Ap}|_{r+\Delta r} + r'_A m_{cat} \frac{\Delta V}{V}, \quad (6.4)$$

missä kaksi ensimmäistä termiä ovat huokosdiffuusio pallokuoren sisältä kuorikerrokselle ja huokosdiffuusio kuorikerrokselta ulospäin ja kolmas termi vastaa kuorikerroksessa desorboituvasta ja takaisinadsorboituvasta ammoniakista. Tasealueen aine määrä dn_A saadaan ilmaistua kaasukonsentraation ja -tilavuuden tulona. Zeoliittipartikkelit ovat kuitenkin huokoisia, joten kaasutilavuuden arviointi ei ole helppoa. Yksi mahdollinen tapa on ilmoittaa partikkelissa olevan kaasutilavuuden osuus koko tilavuudesta ja tämän vakion avulla laskea kaasutilavuus:

$$n_A = c_A \Delta V_{kaasu} = c_A \epsilon_p \Delta V. \quad (6.5)$$

Differentiaalimuoto yhtälölle 6.5 on vastaavasti

$$dn_A = dc_A \epsilon_p \Delta V. \quad (6.6)$$

Tyhjän tilan osuutta kuvaava suure on nimeltään huokoisuus (ϵ_p), joka on partikkelissa olevan tyhjän tilavuuden osuus koko tilavuudesta. Huokoisuuden arvolle saadaan arvio N₂-fysisorptiolla mitatun kokonaishuokostilavuuden ($V_h = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$) ja katalyytin tiheyden ($\rho_c = 0,477 \text{ g/cm}^3$) avulla. Katalyytin tiheyden käänteisluku ($V_c = 1/\rho_c = 2,0964 \text{ cm}^3/\text{g}$) kuvaa katalyytin ominaistilavuutta. Huokoisuuden määrittämiseen olevan tyhjän tilan osuus ominaistilavuudesta eli $\epsilon_p = V_h/V_c = (0,38 \text{ cm}^3/\text{g})/(2,0964 \text{ cm}^3/\text{g}) \approx 0,18$. Tässä luvussa ei kuitenkaan mittausmenetelmästä johtuen ole vielä mukana tyhjiä, suljettuja onteloita zeoliitin sisällä. Epävarmuutta tuloksissa aiheuttaa myös se, että huokostilavuus on mitattu typellä (N₂), jonka molekyylihalkaisija on noin 4 Å [3] verrattuna H-ZSM-5:n huokoshalkaisijaan, joka on 5,5 Å [35]. On siis todennäköistä, että N₂-fysisorptiolla saatu huokostilavuus on pie-

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

nempi kuin todellinen huokostilavuus. Näiden seikkojen vuoksi mallinnuksessa käytetään huokoisuuden arvona $\epsilon_p = 0,38$. Mallinnuksessa kokeiltiin myös huokoisuusarvoa $\epsilon_p = 0,25$, eikä merkittäviä eroja tuloksissa havaittu.

Yhdistämällä yhtälöt 6.2, 6.4 ja 6.6 saadaan differentiaaliyhtälö, jonka vasemmalla puolella on konsentraation aikaderivaatta ja oikealla puolella konsentraation paikka-derivaattoja:

$$\epsilon_p \frac{dc}{dt} = \frac{D_e}{r_m^2} \left(r^2 \frac{d^2 c_A}{dr^2} + 2r \frac{dc_A}{dr} \right) + r'_A \rho_p. \quad (6.7)$$

Tästä approksimoimalla pallokuoren keskimääräistä sädettä r_m pallokuoren sisäsäteellä r ja muuttamalla säde dimensiottomaan muotoon muunnoksella $r = R_p z$ ($dr = R_p dz$) saadaan osittaisdifferentiaaliyhtälö 6.7 seuraavaan muotoon:

$$\frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{d^2 c_A}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dc_A}{dz} \right) + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p}, \quad (6.8)$$

missä z kuvaa etäisyyttä ytimestä ($z = 0$ ytimessä ja $z = 1$ ulkopinnalla) ja dz on tämän etäisyyden differentiaali. Osittaisdifferentiaaliyhtälön 6.8 numeerista ratkaisemista varten on käytetty differenssimenetelmää, jossa paikkamuuttujan derivaatat on diskretoitu kolmen pisteen keskeisdifferensseillä. Keskeisdifferenssejä varten jaetaan partikkeli kerroksiin, joiden lukumäärä on M (tyypillisesti 100 tai 300) ja jotka numeroidaan ytimestä ($m = 1$) ulkopinnalle ($m = M$). Näin ratkaistava osittaisdifferentiaaliyhtälö 6.8 on pelkistynyt tavallisten differentiaaliyhtälöiden systeemiksi M kerroksessa.

$$\left. \frac{dc_{A,m}(t)}{dt} \right|_x = \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{c_{m-1} - 2c_m + c_{m+1}}{\Delta z^2} + \frac{1}{z} \frac{c_{m+1} - c_{m-1}}{\Delta z} \right) + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p}, \quad (6.9)$$

missä m on partikkelin kerroksen numero ja $\Delta z = R_p/M$ on jakovälin suuruus.

Yksittäisen partikkelin aiheuttama ainemäärävirta voidaan ilmaista vuona ulkopinnan yli:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{yks} &= W A_{r=R_p} = D_e \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=R_p} 4\pi R_p^2 = 4\pi D_e R_p^2 \left. \frac{1}{R_p} \frac{dc}{dz} \right|_{z=1} \\ &= 4\pi D_e R_p \left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=1}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Partikkelien kappalemäärä saadaan laskettua jakamalla katalyytin massa (m_{cat}) yk-

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

sittäisen partikkelin tilavuuden ($\frac{4}{3}\pi R_p^3$) ja tiheyden (ρ_p) tulolla:

$$\text{lkm} = \frac{m_{cat}}{\frac{4}{3}\pi R_p^3 \rho_p}. \quad (6.11)$$

Kertomalla yksittäisen partikkelin ainemäärävirta partikkelien lukumäärällä, saadaan kokonaisainemäärävirta näytteeltä:

$$\dot{n}_{tot} = \frac{3D_e m_{cat}}{R_p^2 \rho_p} \frac{dc}{dz} \Big|_{z=1}. \quad (6.12)$$

6.3.2 Adsorptio-desorptiomallit ja huokosdiffuusio

Tässä työssä raportoidaan kolme erilaista mallia tutkitulle systeemille. Yksinkertaisin malli on yhden adsorptiopaikkatyypin malli, jossa oletetaan kaikkien adsorptiopaikkojen olevan samanlaisia. Pinnan peittoasteen θ muutosta ajan suhteen kuvataan yhtälöllä

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a c_g (1 - \theta) - k_d \theta, \quad (6.13)$$

missä k_a on adsorptionopeusvakio, c_g ammoniakin konsentraatio kaasufaasissa ja k_d desorptionopeusvakio. Adsorption oletetaan olevan aktiivoimaton, jolloin adsorptionopeusvakio k_a ei riipu lämpötilasta. Desorption oletetaan olevan aktivoitu, jolloin sen nopeusvakio k_d riippuu lämpötilasta Arrheniuksen yhtälön (2.4) mukaan:

$$k_d = A_d e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (6.14)$$

missä A_d on frekvenssitekijä, E_d desorption aktivoitumisenergia, R kaasuvakio ja T lämpötila kelvinasteina. Tässä mallissa desorptionopeusvakion oletetaan olevan riippumaton pinnan peittoasteesta. Samanlaisia adsorptiopaikkatyyppejä käytetään myös kahden paikkatyypin mallissa, jolloin molemmille paikkatyypeille on omat nopeusvakionsa, desorption aktivoitumisenergiansa ja peittoasteensa.

Kokeiltuja malleja on myös yhden adsorptiopaikkatyypin malli, jossa desorption aktivoitumisenergia E_d riippuu pinnan peittoasteesta θ muodossa

$$E_d = E_{d0} + E_{d1}(1 - \theta), \quad (6.15)$$

missä E_{d0} on desorption aktivoitumisenergia täydellä pinnalla ja E_{d1} desorption aktivoitumisenergian muutos pinnan tyhjentyessä.

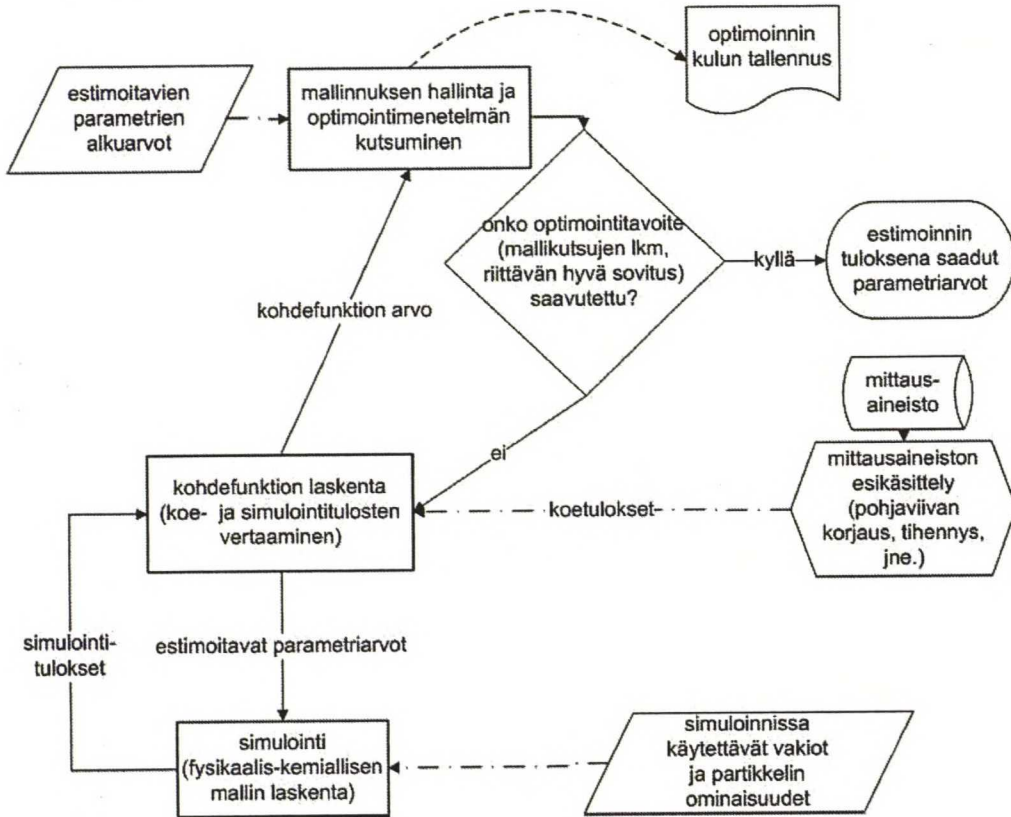
Partikkelin sisäisen diffuusion oletetaan desorptionopeusvakion lailla riippuvan lämpötilasta Arrheniuksen yhtälön (2.4) kaltaisen yhtälön

$$D_e = A_f e^{-\frac{E_f}{RT}} \quad (6.16)$$

mukaisesti, missä D_e on diffusiviteetti, A_f frekvenssitekijä, E_f diffuusion aktivoitumisenergia, T lämpötila (K) ja R kaasuvakio.

6.4 TPD-kokeiden simulointi ja parametrien estimointi

Mallinnuksessa käytetään kolmesta tiedostosta koostuvaa rakennetta. Yksi näistä on komentojonotiedosto, jolla hallitaan mallinnusta ja kutsutaan optimointifunktiota. Muut kaksi tiedostoa ovat funktioita, joista toisella lasketaan simulointitulosten ja koetulosten erotuksen neliösumma ja toisella ratkaistaan partikkelijoukkoa kuvaava differentiaaliyhtälösystemi eli TPD-simulaatio. Lisäksi on käytössä apufunktioita, joilla tehdään yksinkertaisia matemaattisia operaatioita (esim. numeerinen integrointi puolisuunnikasmenetelmällä). Kaavio mallinnustiedostojen toiminnasta on esitetty kuvassa 6.2.



Kuva 6.2. Mallinnuksen toimintakaavio.

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

Optimointimenetelmänä parametrien estimoinnissa käytetään MATLABin toteutusta polytooppimenetelmästä eli Nelder-Mead-simpleksistä. Optimoinnin kohdefunktiona (SSE) on mittaustulosten (y_{exp}) ja simulointitulosten (y_{calc}) erotuksen neliösumma jaettuna systeemin vapausasteilla, joita on koepisteiden lukumäärä (N) vähennettynä estimoitavien parametrien määrällä (np):

$$SSE = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i}^2 - y_{calc,i}^2)}{N - np}. \quad (6.17)$$

Optimoinnin tavoitteena on löytää kohdefunktiolle globaali minimi ja siten paras mahdollinen sovitus koetuloksiin.

Sekä desorption nopeusvakion k_d että efektiivisen diffusiviteetin D_e oletetaan riippuvan lämpötilasta Arrheniuksen yhtälön (2.4) tapaan. Frekvenssitekijän A ja eksponentissa olevan kertoimen E estimointi yhtä aikaa ei ole kannattavaa, joten muokataan suureiden lämpötilariippuvuutta optimointia varten siten, että frekvenssitekijän sijaan estimoidaan nopeusvakiota (tai efektiivistä diffusiviteettia) valitussa referenssilämpötilassa T_{ref} . Arrheniuksen yhtälö voidaan esittää lämpötiloissa T_i ja T_{ref} seuraavasti:

$$k_i = Ae^{-\frac{E}{RT_i}} \quad \text{ja} \quad (6.18)$$

$$k_{ref} = Ae^{-\frac{E}{RT_{ref}}}. \quad (6.19)$$

Lasketaan suhde $X = k_i/k_{ref}$ sijoittamalla nopeusvakioiden k_i ja k_{ref} Arrheniuksen yhtälöt, jolloin saadaan

$$X = \frac{k_i}{k_{ref}} = \frac{Ae^{-\frac{E}{RT_i}}}{Ae^{-\frac{E}{RT_{ref}}}} = e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}})}. \quad (6.20)$$

Suhteen X avulla voidaan ilmaista k_i käyttämällä lämpötilan T_{ref} nopeusvakiota k_{ref} seuraavasti:

$$k_i = k_{ref} \cdot X = k_{ref} e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}})} \quad (6.21)$$

Referenssilämpötilaksi T_{ref} valittiin mallinnuksessa 570 K (297 °C). Valittu referenssilämpötila on lähellä desorptiomaksimien lämpötilaa eikä optimointimenetelmällä ole tällä referenssilämpötilan arvolla erityisiä ongelmia.

Mitatun lämpötilan sijaan mallinnuksessa käytetään lämpötilamittauksiin sovitettua suoraa $T = T_0 + \beta t$, missä T_0 on lämpötila ajanhetkellä $t = 0$ ja β lämmitysnopeus.

LUKU 6. AMMONIAKKI-TPD-KOKEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

Suora kuvaa lämpötilan muutosta erittäin hyvin. Tällaiseen ratkaisuun päädyttiin optimointisyistä, laskenta nopeutui ajallisesti noin 90 prosenttia tällä muutoksella.

Systeemiä kuvaavat vakioarvot on koottu taulukkoon 6.2. Estimoitavia parametreja ovat kullekin adsorptiopaikkatyypille sitä vastaavat adsorption nopeusvakio k_a , desorption nopeusvakio referenssilämpötilassa $k_{d,ref}$ ja desorption aktivoitumisenergia E_d sekä efektiivinen diffusiviteetti referenssilämpötilassa $k_{f,ref}$ ja diffuusion aktivoitumisenergia E_f . Kahden adsorptiopaikkatyypin mallille estimoidaan näiden lisäksi paikkojen ainemäärät $N_{tot,1}$ ja $N_{tot,2}$.

Taulukko 6.2. Zeoliittipartikkelia, partikkelipetiä ja reaktorisysteemiä mallinnuksessa kuvaavat vakioarvot.

symboli	arvo	kuvaus
ϵ_p	0,38	huokoisuus, $\frac{\text{huokostilavuus}}{\text{kokonaistilavuus}}$
ρ_b	0,477	zeoliittipedin tiheys (g/cm^3)
ρ_p	1255,3	zeoliittipartikkelin tiheys, ρ_b/ϵ_p (mg/cm^3)
N_{tot}	0,37	adsorptiokapasiteetti (mmol/g)
θ_0	0,998	pinnan peittoaste alussa
u	$3,2244 \cdot 10^{-4}$	NH_3 -konsentraatio partikkelin ulkopinnalla ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)
T_{ref}	570	referenssilämpötila (K)
M	100 tai 300	partikkelin diskretoinnin hilapisteiden lukumäärä

Luku 7

Ammoniakki-TPD-tulokset

TPD-kokeiden tuloksia on perinteisesti tulkittu kvalitatiivisin ja yhden karakteristisen pisteen hyödyntämiseen perustuvien menetelmin. Tiettyjen oletusten täyttyessä yhtä karakteristista pistettä hyödyntävillä menetelmillä voidaan saada lisätietoa systeemistä tukemaan yksinkertaisten systeemien mallinnusta.

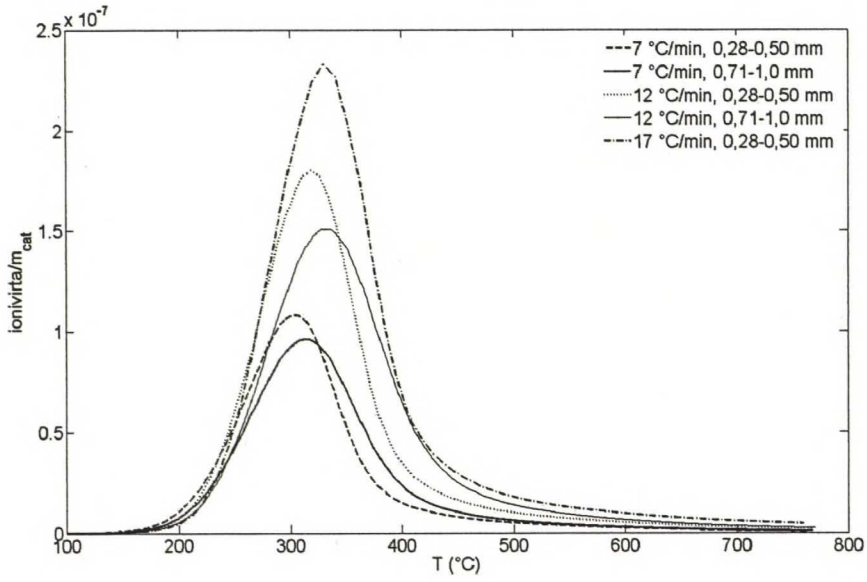
7.1 Kvalitatiivinen tarkastelu

Varsinaisten kokeiden desorptiokäyrät on esitetty kuvaajissa 7.1 ja 7.2. Molemmista kuvaajista voidaan havaita desorptiokäyrässä olevan yksi selkeä huippu lämmitysnopeudesta ja partikkelikoosta riippumatta. Desorptiomaksimin lämpötila kasvaa sekä partikkelikoon että lämmitysnopeuden kasvaessa. Myös adsorptiolämpötilan nosto siirtää desorptiomaksimin lämpötilaa korkeammalle. Desorptiohuippujen lämpötilat on esitetty partikkelikoon, lämmitysnopeuden ja adsorptiolämpötilan mukaan jaoteltuna taulukossa 7.1, missä β on lämmitysnopeus, T_{ads} adsorptiolämpötila ja T_{max} desorptiohuipun lämpötila.

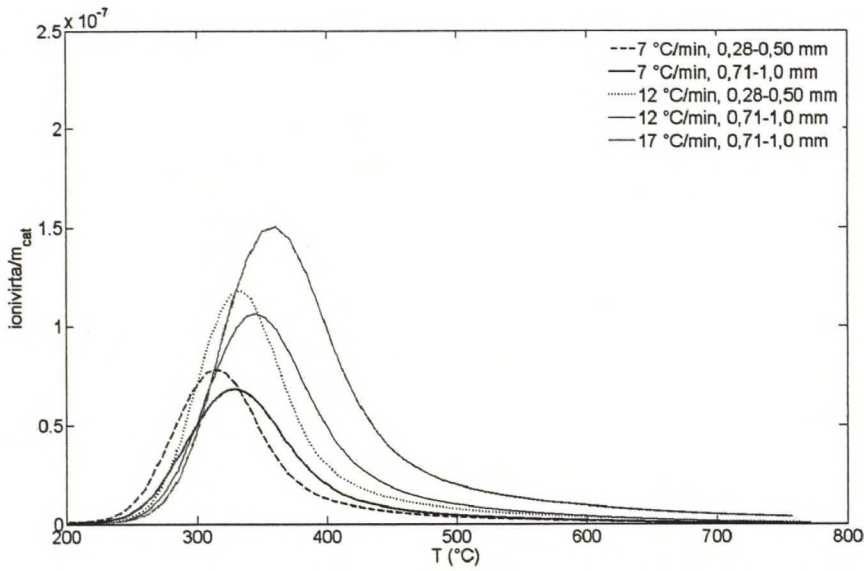
Taulukko 7.1. Koesarjojen desorptiohuippujen lämpötilat ($^{\circ}\text{C}$).

koesarja 1, $T_{ads} = 100^{\circ}\text{C}$		
$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$d_p = 0,28 - 0,50 \text{ mm}$	$d_p = 0,71 - 1,0 \text{ mm}$
7	303	314
12	319	329
17	331	-
koesarja 2, $T_{ads} = 200^{\circ}\text{C}$		
$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$d_p = 0,28 - 0,50 \text{ mm}$	$d_p = 0,71 - 1,0 \text{ mm}$
7	313	329
12	333	345
17	-	361

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET



Kuva 7.1. Koesarjan 1 desorptiokäyrät lämpötilan funktiona, $T_{ads} = 100\text{ °C}$.



Kuva 7.2. Koesarjan 2 desorptiokäyrät lämpötilan funktiona, $T_{ads} = 200\text{ °C}$.

7.2 Kvantitatiivinen tarkastelu

Kvalitatiivisen tarkastelun lisäksi desorptiokäyrille tehtiin Kissinger- ja Friedman-analyysit sekä desorption kertalukuvertailu. Kissinger-analyysi perustuu yhtälöön [72]

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{R} \frac{1}{T_m} + \ln\left(\frac{E}{Rk_0}\right) - \ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)_{T=T_m}, \quad (7.1)$$

missä T_m on signaalimaksimin lämpötila, β lämmitysnopeus, E aktivoitumisenergia, R kaasuvakio, k_0 reaktionopeusvakio ja α reaktion etenemisaste. Lämpötilaohjelmoidussa desorptiossa reaktion etenemisastetta voidaan kuvata peittoasteen avulla. Menetelmässä oletetaan, että peittoaste desorptiomaksimissa ei riipu lämmitysnopeudesta eikä peittoaste ole lämpötilan suhteen vakio. Kissinger-analyysi tehtiin sovittamalla suora $\left(\frac{1}{T_m}, \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)\right)$ -kuvaajaan [73]. Suoran kulmakerroin on yhtälön 7.1 mukaisesti E/R , joten kertomalla kulmakerroin kaasuvakiolla R saadaan aktivoitumisenergia. Koesarjan 1 pienemmän partikkelikoon kokeilla Kissinger-analyysillä desorption aktivoitumisenergiaksi saatiin n. 76,4 kJ/mol.

Friedman-analyysissä tutkitaan eri lämmitysnopeuksilla saatuja kuvaajia eri pinnan peittoasteilla eli yleisemmin eri reaktion etenemisasteilla, kun oletetaan reaktionopeuden riippuvan Arrheniuksen yhtälön (2.4) tapaan lämpötilasta [72]. Friedman-analyysi perustuu yhtälöön [72]

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_0 f(\alpha)), \quad (7.2)$$

missä merkinnät ovat kuten Kissinger-yhtälössä 7.1, mutta pinnan peittoastefunktion arvo (yleisemmin reaktion etenemisastefunktion arvo) on vakio. Jos desorptiionopeusvakion frekvenssitekijä ja pinnan peittoastefunktion muoto eivät muutu lämmitysnopeuden vaikutuksesta, pitäisi $\left(\frac{1}{T}, \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right)$ -kuvaajaan saada sovitettua kutakin peittoastetta vastaavat suorat, joiden kulmakertoimet ovat $-E/R$. [72]. Koesarjan 1 pienemmän partikkelikoon kokeilla saatujen suorien kulmakertoimista lasketut desorption aktivoitumisenergiat on esitetty taulukossa 7.2.

Taulukko 7.2. Friedman-analyysimenetelmällä saadut desorption aktivoitumisenergiat pinnan peittoasteen funktiona.

θ (-)	E (kJ/mol)	θ (-)	E (kJ/mol)	θ (-)	E (kJ/mol)
0,85	76,7	0,60	79,5	0,35	74,8
0,80	77,9	0,55	78,3	0,30	65,0
0,75	79,0	0,50	77,8	0,25	57,7
0,70	78,3	0,45	73,5	0,20	44,9
0,65	78,7	0,40	74,5	0,15	39,6

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET

Desorption kertalukua arvioitiin kirjallisuudessa esitellyillä muotoindeksianalyysillä ja vinousparametrimenetelmällä [10], mutta tulokset olivat ensimmäisen koesarjan kokeille niin vaihtelevat, ettei niistä voida päätellä mitään.

7.3 Mallinnustulokset

Eri mallien estimoituja optimiparametreja sekä sovituksen hyvyyttä kuvaavia kohdefunktion (SSE) arvoja on esitetty taulukossa 7.3. Ensimmäisessä sarakkeessa on ilmoitettu mallissa käytettyjen adsorptiopaikkatyyppien määrät (yksi tai kaksi paikkatyyppiä). Lisäksi diffuusion aktivoitumisenergia E_f on ollut kiinnitettynä optimoinnin aikana joko arvoon 0 kJ/mol tai arvoon 20 kJ/mol.

Taulukko 7.3. Mallit optimiarvoineen ja neliösummineen.

adsorptio- paikat	k_a ($\frac{\text{cm}^3}{\mu\text{mol}\cdot\text{s}}$)	$k_{d,297^\circ\text{C}}$ ($\frac{10^{-3}}{\text{s}}$)	E_d ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	N_{tot} ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{mg}}$)	$D_{e,297^\circ\text{C}}$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$)	E_f ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	SSE ($\frac{\mu\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{mg}})^2$)
1	10	3,9	69	0,37	$2,5 \cdot 10^{-1}$	20	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2	25	1,7	46	0,08	$1,8 \cdot 10^{-2}$	20	$2,8 \cdot 10^{-7}$
	1,2	3,4	78	0,30			
2	20	1,0	48	0,07	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0	$3,2 \cdot 10^{-7}$
	2,5	3,3	79	0,31			

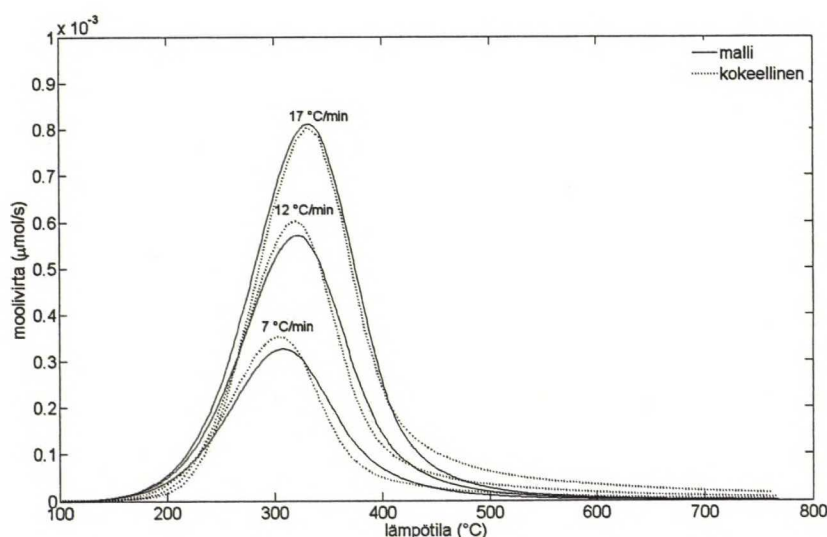
Yhden ja kahden adsorptiopaikan mallien välillä on merkittävä ero sovituksen hyvydessä, kohdefunktion arvo on noin kuusinkertainen yhden adsorptiopaikan mallilla verrattuna kahden adsorptiopaikan malliin. Desorptionenergian lineaarisen peittoaste-riippuvuuden salliminen ei riittänyt kuvaamaan koetuloksia läheskään yhtä hyvin kuin kahden adsorptiopaikan malli. Kahden adsorptiopaikan malleilla ei keskinäinen ero ole kovin suuri, vaikka toisessa optimoinnissa diffuusio on ollut aktiivimaton ja toisessa aktiivitu. Erot nopeusvakioiden suuruuksissa ovat melko suuria, adsorptiionopeusvakioiden arvot vaihtelevat arvosta $1,2 \text{ cm}^3/(\mu\text{mol}\cdot\text{s})$ arvoon $25 \text{ cm}^3/(\mu\text{mol}\cdot\text{s})$, kun taas desorptionopeusvakion arvo referenssilämpötilassa vaihtelee vähemmän, vain välillä $1,0\text{--}3,9\cdot 10^{-3}/\text{s}$. Adsorption nopeusvakion suuruus vaikuttaa liittyvän desorption aktivoitumisenergian suuruuteen siten, että adsorptionopeusvakio kasvaa desorption aktivoitumisenergian pienentyessä. Desorptionopeusvakion arvo referenssilämpötilassa puolestaan kasvaa desorption aktivoitumisenergian kasvaessa.

Desorption aktivoitumisenergian arvot vaihtelevat adsorptiopaikkatyyppistä riippuen välillä 46–79 kJ/mol. Kahden adsorptiopaikan mallissa desorption aktivoitumisenergiat eivät merkittävästi riipu diffuusion aktivoitumisenergiasta. Diffuusion aktivoitumisenergian suuruus vaikuttaa kahden adsorptiopaikkatyyppin mallissa paikkatyyppien ainemääriin hyvin vähän. Diffusiviteetin arvot referenssilämpötilassa piene-

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET

nevät alle kymmenesosaan siirryttäessä yhden adsorptiopaikan mallista kahden adsorptiopaikan malliin samansuuruisella diffuusion aktivoitumisenergialla.

Yhden adsorptiopaikan mallin tulokset on esitetty kuvaajissa 7.3 ja 7.4. Diffuusion aktivoitumisenergian arvona on käytetty vakioarvoa 20 kJ/mol. Kuvaajassa 7.3 on esitetty mallin antama ainemäärävuoto ja kokeellinen ainemäärävuoto kaikilla kolmella lämmitysnopeudella (7 °C/min, 12 °C/min ja 17 °C/min) pienemmällä zeoliittipartikkelikoolla. Kuvaajassa 7.4 on esitetty vastaavat tulokset molemmilla käytetyillä lämmitysnopeuksilla (7 °C/min ja 12 °C/min) suuremmalla zeoliittipartikkelikoolla.

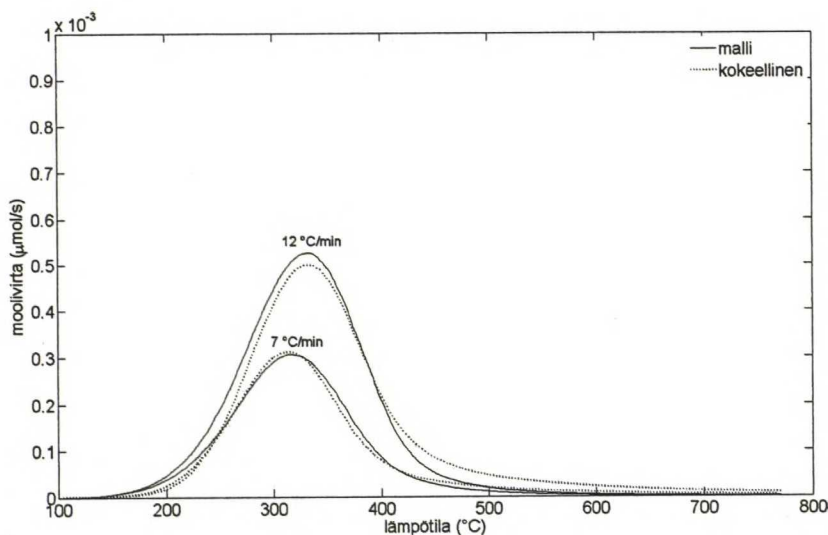


Kuva 7.3. Yhden adsorptiopaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 20$ kJ/mol. Pienempi partikkelikoko, $d_p = 0,28\text{--}0,50$ mm.

Yhden adsorptiopaikan mallissa suurimpana ongelmana on häntivyyden puuttuminen mallista, mikä on erityisen hyvin havaittavissa kuvaajan 7.3 lämmitysnopeuden 17 °C/min käyrästä yli 430 asteen lämpötilassa. Desorboituvan kokonaisainemäärän saavuttamiseksi malli poikkeaa mitatusta TPD-käyrästä myös desorption alkuvaiheessa, noin 200 asteen lämpötilassa, siten, että mallissa desorptio alkaa liian aikaisin koetuloksiin verrattuna. Suuremman partikkelikoon TPD-kuvaajassa 7.4 aina noin 400 asteen lämpötilaan asti mallin ennustama ainemäärävirta on selvästi suurempi kuin mitattu tulos. Mallilla saadut desorptiomaksimien lämpötilat eivät poikkea kovin paljon mitatuista tuloksista, mallin ennustamat huippulämpötilat ovat hieman korkeampia kuin mitatut huippulämpötilat. Huippujen amplitudit eivät aivan sovi mitattuun käyrään, pienemmällä partikkelikoolla lämmitysnopeuden 17 °C/min ko-

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET

keessa ja suuremmalla partikkelikokoalla lämmitysnopeuden $12^\circ\text{C}/\text{min}$ kokeessa malli antaa suuremman intensiteetin desorptiohuipuille kuin koetulokset, kun taas kolmessa muussa kokeessa desorptiomaksimin intensiteetit ovat toisin päin.

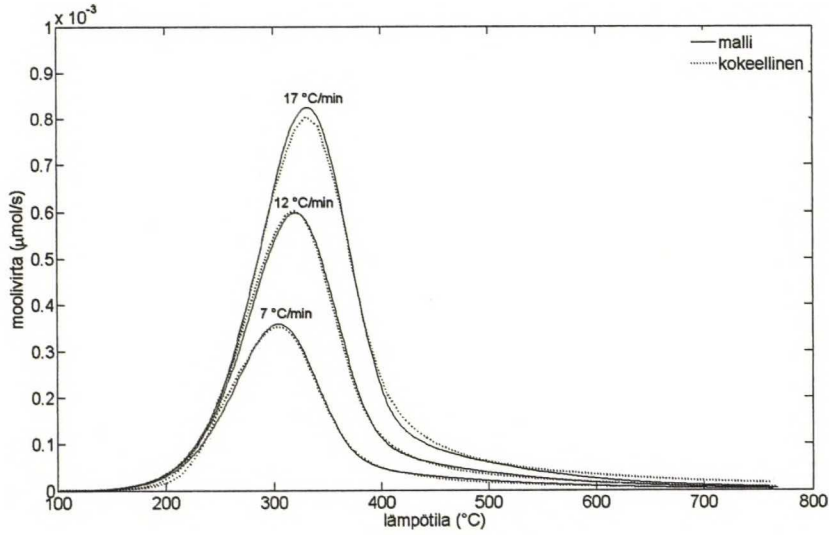


Kuva 7.4. Yhden adsorptiopaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 20$ kJ/mol. Suurempi partikkelikoko $d_p=0,71\text{--}1,0$ mm.

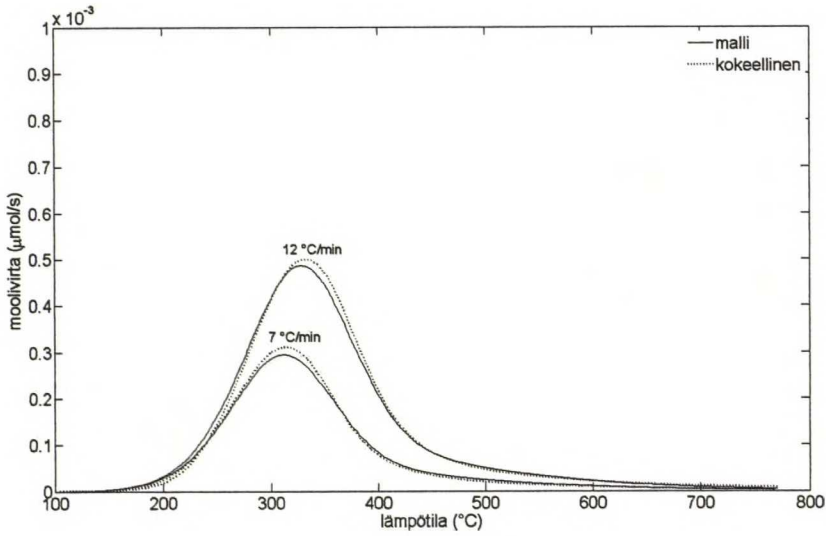
Kahden adsorptiopaikan mallin tulokset on esitetty kuvaajissa 7.5 ja 7.6 aktivoimattomalle diffuusiolle ($E_f = 0$ kJ/mol). Kuvaajassa 7.5 on esitetty mallin antama ainemäärävuoto ja kokeellinen ainemäärävuoto kaikilla kolmella lämmitysnopeudella ($7^\circ\text{C}/\text{min}$, $12^\circ\text{C}/\text{min}$ ja $17^\circ\text{C}/\text{min}$) pienemmällä zeoliittipartikkelikokoalla ja kuvaajassa 7.6 on esitetty vastaavat tulokset molemmilla käytetyillä lämmitysnopeuksilla ($7^\circ\text{C}/\text{min}$ ja $12^\circ\text{C}/\text{min}$) suuremmalla zeoliittipartikkelikokoalla.

Kahden adsorptiopaikan mallilla, jossa diffuusio on aktivoimaton, mallin sopivuus koetuloksiin on kauttaaltaan hyvä, kuten kuvaajista 7.5 ja 7.6 voidaan havaita. Desorptiomaksimien lämpötilat ovat pienemmän partikkelikoon kokeissa kohdallaan ja suuremman partikkelikoon mallin antamat desorptiohuipun lämpötilat ovat hieman liian alhaisia. Huippujen amplitudit osuvat kohdalleen varsin hyvin pienemmän partikkelikoon kokeissa lämmitysnopeuksilla $7^\circ\text{C}/\text{min}$ ja $12^\circ\text{C}/\text{min}$. Pienemmällä partikkelikokoalla suurimman lämmitysnopeuden kokeessa mallin amplitudi on suurempi kuin koetulosten, kun taas suuremmalla partikkelikokoalla mallin amplitudi jää koetulosten amplitudin alle. Desorption alkuvaiheessa, noin 200 asteen lämpötilassa, mallin vaste on hieman mittaustuloksia suurempi. Häntävyyden osalta poikkeamat ovat suu-

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET



Kuva 7.5. Kahden adsorptipaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 0$ kJ/mol. Pienempi partikkelikoko, $d_p=0,28-0,50$ mm.



Kuva 7.6. Kahden adsorptipaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 0$ kJ/mol. Suurempi partikkelikoko, $d_p=0,71-1,0$ mm.

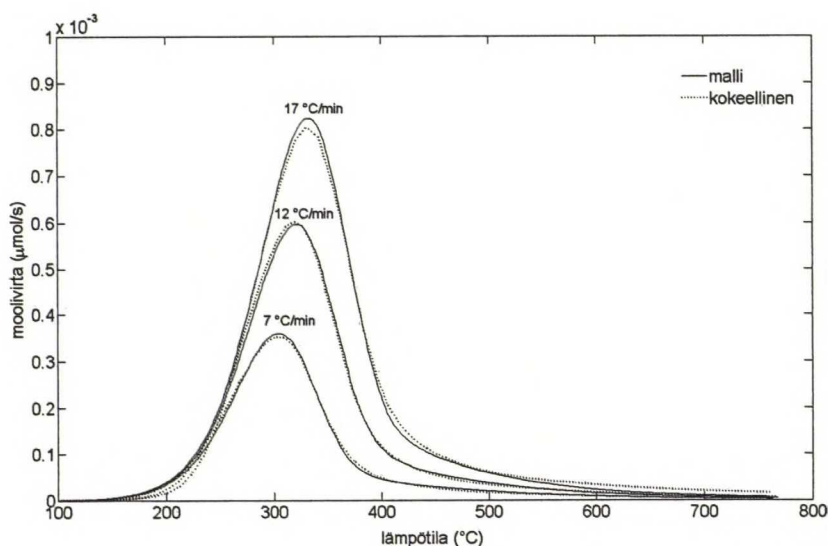
rimmat suurimman lämmitysnopeuden kokeessa pienemmällä partikkelikoolla, jossa malli ei häänni tarpeeksi 400–450 asteen lämpötiloissa ja jälleen 550 asteen yläpuolella, kun taas muissa kokeissa häntivyyys osuu kohdalleen oikein hyvin, mallissa on

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET

ehkä jopa enemmän häntivyyttä kuin koetuloksissa.

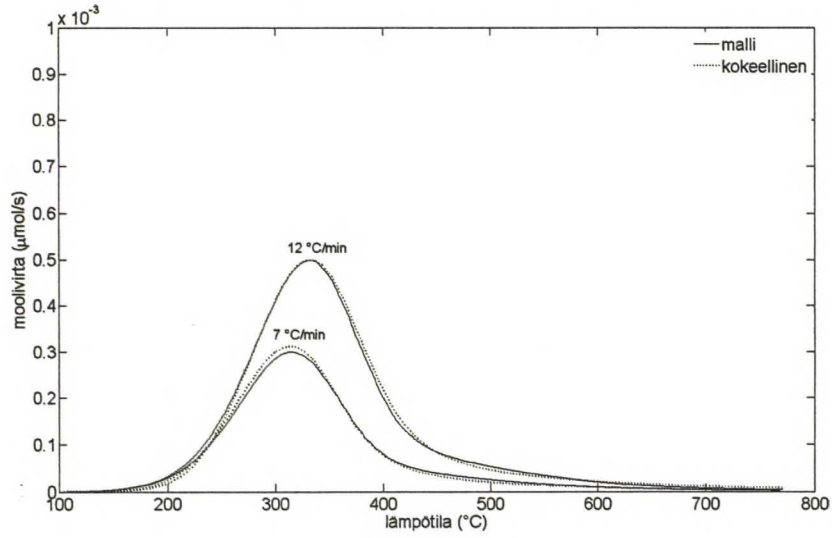
Kahden adsorptiopaikan mallin tulokset on esitetty kuvaajissa 7.7 ja 7.8 aktiivoidulle diffuusiolle ($E_f = 20$ kJ/mol). Kuvaajassa 7.7 on esitetty mallin mukainen ainemäärävuoto ja kokeellinen ainemäärävuoto kaikilla kolmella lämmitysnopeudella ($7^\circ\text{C}/\text{min}$, $12^\circ\text{C}/\text{min}$ ja $17^\circ\text{C}/\text{min}$) pienemmällä zeoliittipartikkelikoolla ja kuvaajassa 7.8 on esitetty vastaavat tulokset molemmilla käytetyillä lämmitysnopeuksilla ($7^\circ\text{C}/\text{min}$ ja $12^\circ\text{C}/\text{min}$) suuremmalla zeoliittipartikkelikoolla.

Kahden adsorptiopaikan mallilla, jossa diffuusion aktivoitumisenergia on 20 kJ/mol, sovitukset koetuloksiin on kokonaisuudessaan hyvä, kuten voidaan nähdä kuvaajista 7.7 ja 7.8. Desorptiomaksimien lämpötilat ovat kohdallaan ja huippujen amplitudit erittäin lähellä koetuloksia muissa kuin pienemmän partikkelikoon suurimman lämmitysnopeuden ($17^\circ\text{C}/\text{min}$) kokeessa. Desorptiovaiheen alussa, noin 200 asteen lämpötilassa mallin mukainen desorptio on koetuloksia nopeampaa kaikissa kokeissa. Häntivyyttä on melko hyvin kohdallaan, pienemmän partikkelikoon suurimman lämmitysnopeuden koetta lukuunottamatta malli ennustaa desorptiovaiheen lopussa, yli 450 asteen lämpötiloissa, jopa koetuloksia suurempaa desorptiota.



Kuva 7.7. Kahden adsorptiopaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 20$ kJ/mol. Pienempi partikkelikoko, $d_p=0,28\text{--}0,50$ mm.

LUKU 7. AMMONIAKKI-TPD-TULOKSET



Kuva 7.8. Kahden adsorptiopaikan malli, diffuusion aktivoitumisenergia $E_f = 20$ kJ/mol. Suurempi partikkelikoko, $d_p=0,71\text{--}1,0$ mm.

Luku 8

Tulosten tarkastelu

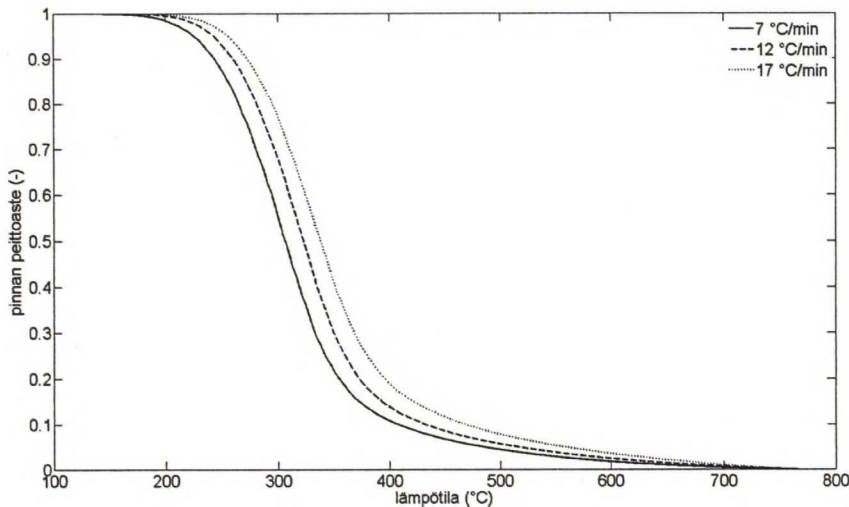
Kvalitatiivisesti H-ZSM-5-zeoliitilla saadut ammoniakki-TPD-mittaustulokset ovat järkeviä. Desorptiohuippujen lämpötilat siirtyvät korkeampiin lämpötiloihin lämmitysnopeuden, adsorptiolämpötilan ja partikkelikoon kasvaessa, kuten niiden kuuluukin. Mikrovaakaalla mitatut ammoniakin adsorptiomäärät (0,37 mmol/g) ovat järkeviä sekä verrattaessa kirjallisuudessa ilmoitettuihin määriin vastaavan Si/Al-suhteen zeoliiteilla [54, 58, 63] että suhteutettuna alumiinin määrään näytteessä (noin 0,35 mmol/g).

Desorptiomaksimien lämpötilat (303 – 361 °C) ovat samaa suuruusluokkaa kuin joidenkin normaalipainelaitteistojen korkeamman lämpötilan huippujen lämpötilat (esim. [55, 56, 58, 60]), mutta käyrissä on havaittavissa vain yksi desorptiomaksimi kirjallisuudessa usein raportoitujen kahden tai jopa kolmen huipun sijaan, jos adsorptiolämpötila on 100 °C tai alempi. Adsorptiolämpötilan ollessa 150 °C tai sitä korkeampi saadaan enää yksi desorptiomaksimi [51, 52, 65]. Yksi mahdollinen syy matalamman lämpötilan maksimin puuttumiselle on tehokas vakumointi ennen desorptiota, mikä lienee irrottanut heikommin sitoutuneet ammoniakkimolekyylit zeoliittipinnalta. Myös Weber *et al.* [54] ovat raportoineet vain yhden desorptiomaksimin, ja he käyttivät 24 tunnin heliumhuuhtelua ennen desorptiovaihetta, millä lienee ollut samanlainen vaikutus heikosti adsorboituneisiin ammoniakkimolekyyleihin kuin vakumoinnilla. Weberin *et al.* havaitsema desorptiomaksimi on kuitenkin huomattavasti korkeammassa lämpötilassa (n. 445 °C) kuin tässä työssä saadut maksimit alemman adsorptiolämpötilan (100 °C) kokeille (303 – 331 °C). Alipainelaitteistoilla tehdyissä kokeissa on havaittu maksimeja noin 350 °C:n lämpötiloissa adsorptiolämpötilan ollessa 100 °C [53, 59, 61, 66], mutta alipainekokeistakin on Tagon *et al.* [59] ja Masudan *et al.* [53] tuloksia lukuunottamatta raportoitu useampia kuin yksi desorptiomaksimi.

Yhden karakteristisen pisteen käyttöön perustuvilla menetelmillä laskettiin arvioi-

LUKU 8. TULOSTEN TARKASTELU

ta desorption aktivoitumisenergian arvolle koesarjan 1 pienemmän partikkelikoon ($d_p = 0,28 - 0,50$ mm) kokeille. Kissinger- ja Friedman-analyyseillä saadut tulokset ovat keskenään samaa suuruusluokkaa, Kissinger-analyysin tuloksena E_d -arvoksi saatiin 76,4 kJ/mol ja Friedman-analyysillä peittoasteilla 0,35–0,85 saatiin E_d -arvoiksi 73,5–79,5 kJ/mol. Kissinger-analyysissä oletetaan, ettei pinnan peittoaste ole lämpötilan suhteen vakio eikä peittoaste desorptiomaksimissa riipu lämmitysnopeudesta. Friedman-analyysissä oletetaan, että desorptionopeusvakion frekvenssitekijä on riippumaton lämmitysnopeudesta eikä peittoastefunktion muoto riipu lämmitysnopeudesta. Lämmitysnopeudella 7 °C/min pinnan peittoaste on desorptiohuipun kohdalla 0,522, lämmitysnopeudella 12 °C/min se on 0,525 ja lämmitysnopeudella 17 °C/min vastaavasti 0,548. Peittoaste pysyy vakiona varsin hyvin ja näiden kokeiden osalta molemmat Kissinger-analyysin oletukset ovat voimassa. Friedman-analyysin osalta frekvenssitekijän riippumattomuutta lämmitysnopeudesta ei voida näiden tietojen varassa tarkastella ja pinnan peittoastefunktion muodostakin voidaan todeta kuvaajan 8.1 perusteella vain, että peittoastekuvaajan muoto ei muutu lämmitysnopeuden vaikutuksesta. Kummassakaan menetelmässä ei kuitenkaan oteta huomioon huokosdiffuusion aiheuttamia rajoituksia. Niiden vaikutus koetuloksiin on merkittävä, vaikka Kissinger- ja Friedman-analyysit tehtiinkin vain yhden partikkelikoon kokeille. Näiden tietojen perusteella sekä Kissinger- että Friedman-analyysin tuloksia voidaan pitää suuntaa-antavina.



Kuva 8.1. Pinnan peittoasteet lämpötilan funktiona koesarjan 1 pienemmän partikkelikoon ($d_p = 0,28 - 0,50$ mm) kokeissa.

LUKU 8. TULOSTEN TARKASTELU

Saadut mallinnustulokset viittaavat kahden tai mahdollisesti jopa useamman adsorptiopaikkatyypin olemassaoloon zeoliittipinnalla. Pääasiallisen adsorptiopaikan desorption aktivoitumisenergia on noin 75–80 kJ/mol ja paikkatyypin osuus adsorptiopaikoista on noin 80 %. Täydentävän adsorptiopaikan desorption aktivoitumisenergia on noin 45–50 kJ/mol ja sen osuus adsorptiopaikoista on noin 20 %. Yhden adsorptiopaikkatyypin mallilla saatu desorption aktivoitumisenergian arvo, 69 kJ/mol, on varsin lähellä kahden adsorptiopaikan mallin desorption aktivoitumisenergioiden paikkojen ainemääräosuuksilla painotettua keskiarvoa, joka on 71–73 kJ/mol.

Mallinnustuloksissa erityisen suuria poikkeamia mallin ja koetulosten välillä on suurimman lämmitysnopeuden (17 °C/min) kokeessa. Tämä on todennäköisesti seurausta siitä, että ko. kokeessa on vähiten mittauspisteitä ja siten sen kohdefunktion arvon paino on pienempi kuin muiden kokeiden. Jakamalla painoarvot kokeittain koepisteittäisten painoarvojen sijaan voitaisiin saada tasaisemmin kaikkiin kokeisiin sopiva mallinnustulos.

Huokosdiffuusion parametrien identifiointivuus mallinnuksessa on heikko, diffuusion aktivoitumisenergian (E_f) arvon muuttaminen näkyy mallin sovituksessa lähinnä siten, että muilla parametreilla kompensoidaan muutos aktivoitumisenergian arvossa. Myös saadut diffusiviteettiarvot vaihtelevat paljon ja niiden suuruusluokka on kirjallisuudessa ilmoitetun alueen ylärajoilla.

Mallinnuksen avulla saadut desorption aktivoitumisenergia-arvot sopivat yhteen Friedman- ja Kissinger-analyysien tulosten kanssa. Kissinger-analyysin mukainen desorption aktivoitumisenergian arvo, n. 76 kJ/mol, on melko lähellä kahden adsorptiopaikan mallin pääasiallisen adsorptiopaikan desorptioenergian arvoa (78–79 kJ/mol). Friedman-analyysin mukaan desorption aktivoitumisenergiat vaihtelevat peittoasteen $\theta = 0,15$ arvosta noin 40 kJ/mol aina peittoasteen $\theta = 0,35$ ja sitä suurempien peittoasteiden tuloksista saatuihin arvoihin noin 75–80 kJ/mol. Erityisen hyvin Friedman-analyysin tulokset sopivat kahden adsorptiopaikan mallin tuloksiin, joissa noin viidesosalla adsorptiopaikoista aktivoitumisenergia on noin 45 kJ/mol ja lopuilla adsorptiopaikoilla aktivoitumisenergia on välillä 75–80 kJ/mol.

Mallinnustuloksille tehtiin luotettavuuslaskelmia, joissa laskettiin parametrien virhearviot 95 %:n luottamusalueella, parametrien keskinäiset korrelaatiokertoimet sekä herkkyyssanalyytit. Raportoidussa kahden adsorptiopaikkatyypin mallissa suurimmat suhteelliset virhearviot saatiin adsorptio- ja desorptionopeusvakioille (jopa 10–20 %), pienimmät virhearviot olivat noin prosentti luokkaa, ja ne saatiin pääasiallisen adsorptiopaikan desorptionopeusvakioille, desorption aktivoitumisenergialle ja ainemäärälle. Merkittävin korrelaatio luotettavuuslaskelmien perusteella oli pääasiallisen adsorptiopaikan adsorptionopeusvakioiden ja diffusiviteetin välillä.

LUKU 8. TULOSTEN TARKASTELU

Mahdollisia virhelähteitä saaduille tuloksille on useita. Mallinnuksessa käytettyjen vakioarvojen suuruudet ovat epävarmoja, mutta niiden vaikutuksia mallinnustuloksiin kokeiltiin (erilaisia arvoja vakioille u ja ϵ_p) eikä merkittävää vaikutusta optimiarvoihin havaittu. Kvasitasapainoa ei ollut havaittavissa kahden adsorptiopaikan optimin läheisyydessä. Lisäksi diffuusion aktivoitumisenergian E_f vaikutus sovituksen hyvyyteen oli varsin pieni, kokeilu E_f -arvoilla 0, 5, 10, 15, 20 ja 25 kJ/mol ei johtanut merkittäviin muutoksiin sovituksella saaduissa parametrien optimiarvoissa tai sovituksen hyvyydessä. Sen sijaan diffusiviteetin mukanaolo mallissa on välttämätöntä, koska eri partikkelikokojen erilaiset TPD-käyrät vahvistavat diffuusion olevan tärkeä vaihe TPD-kokeessa.

Tuntemattomia seikkoja tässä tutkimuksessa on mahdollinen näytteen esikäsittely, laitteen rakenne mm. massaspektrometrin liitännän osalta sekä reaktorin paine lämmityksen aikana. Massaspektrometrin näytteenotto vuorotellen kustakin reaktorista viittaa jonkinlaiseen poikkeavaan liitännään, jonka vaikutuksista koetuloksiin ei tiedetä. Katalyytin esikäsittely vaikuttaa Felixin *et al.* [74] mukaan adsorptiolämpöihin pinnan peittoasteen funktiona, lisäksi ilmanpaineessa tehtyjen TPD-kokeiden osalta esikäsittelyn on havaittu vaikuttavan mm. desorptiomaksimien lukumäärään.

Kirjallisuudessa TPD-mallinnuksella saadut desorption aktivoitumisenergiat ovat huomattavasti suurempia kuin tässä työssä saadut arvot, tyypillisesti välillä 120–150 kJ/mol [52, 56, 60, 65, 69]. Costa *et al.* [50] ovat saaneet H-ZSM-5-zeoliitille (Si/Al = 42) tulokseksi desorption aktivoitumisenergiajakautuksen, jossa E_d -arvo 91 prosentille pintapaikoista on välillä 45–80 kJ/mol. Heidän tuloksiinsa tulee kuitenkin suhtautua kriittisesti, koska tulokset on saatu sovittamalla irreversiibelin, ensimmäisen kertaluvun desorption mallikäyrästä sopiva lineaarikombinaatio yhdellä lämmitysnopeudella mitattuun käyrään eikä diffuusion vaikutuksia ilmeisesti ole tutkittu saati otettu huomioon mallissa. Masuda *et al.* [53] ovat saaneet desorption aktivoitumisenergiaksi 50–160 kJ/mol ja Forni *et al.* [51] 60–160 kJ/mol. Sjövall *et al.* [75] ovat raportoineet adsorptio- ja desorptioparametreja H-ZSM-5-zeoliitille (Si/Al = 13,5). Heidän mukaansa H-ZSM-5-zeoliitilla on kahdenlaisia pintapaikkoja, joille desorption aktivoitumisenergiat ovat n. 163 kJ/mol ja n. 118 kJ/mol. Huuhtelun loppuvaiheessa he ovat raportoineet paikkatyyppien peittoasteiksi n. 0,8 ja 0,2.

Osassa mallinnusartikkeleita raportoitiin myös Arrheniuksen yhtälön 2.4 frekvenssitekijän arvot. Forni *et al.* [51] ovat raportoineet desorption frekvenssitekijän arvoiksi $120\text{--}7\cdot 10^6$ 1/s ja Koch *et al.* [65] $5\cdot 10^7$ 1/s. Sjövallin *et al.* [75] molempien paikkatyyppien adsorptiovaiheen frekvenssitekijä on luokkaa 10^3 m³/(s·kg_{zeoliitti}) (vastaa n. $1,08\cdot 10^3$ 1/s) ja desorptiovaiheen frekvenssitekijä kiinnitetty arvoon 10^{13} s⁻¹. Tässä työssä saadut desorptiovaiheen frekvenssitekijän arvot ovat noin $8\cdot 10^3\text{--}6\cdot 10^4$ 1/s, eli

LUKU 8. TULOSTEN TARKASTELU

samaa suuruusluokkaa kuin Fornin *et al.* saamat arvot, mutta paljon pienempiä kuin Kochin *et al.* ja hyvin paljon pienempiä kuin Sjövallin *et al.* saamat arvot. Siirtymätilateorian mukaan desorption frekvenssitekijän arvojen tulisi olla välillä 10^{13} – 10^{16} 1/s [19].

Desorption aktivoitumisenergiaa voidaan verrata adsorptiolämpöihin, koska oletetaan adsorption olevan aktivoimaton, jolloin $E_d = Q_a = -\Delta H_{ads}$. Tyypilliset kirjallisuudessa raportoidut adsorptiolämmöt ovat suuruusluokkaa 140–150 kJ/mol [48, 76], tosin suurilla peittoasteilla (peittoaste lähellä yhtä) on havaittu adsorptiolämpöjen olevan noin 60–80 kJ/mol [76]. Parrillo *et al.* [48] ovat kuitenkin sitä mieltä, että adsorptiolämpö pysyy vakiona pinnan peittoasteen arvoon 1 saakka.

Luku 9

Johtopäätökset

Tutkimusosan päätulokseksi saatiin, että ammoniakki adsorboituu H-ZSM-5-zeoliitille kahdenlaisiin adsorptiopaikkoihin. Yhden adsorptiopaikkatyypin malli ei sopinut koetuloksiin kovin hyvin, vaikka kirjallisuudessa raportoidut mikrokalorimetrialla tehdyt mittaukset puoltavat yhden adsorptiopaikkatyypin mallia. Niin yhden kuin kahdenkin adsorptiopaikkatyypin mallilla saadut desorption aktivoitumisenergian arvot poikkeavat huomattavasti kirjallisuudessa raportoiduista arvoista, minkä vuoksi tulee vielä selvittää huokosdiffuusion vaikutuksia sekä käyttää mallinnuksessa myös korkean adsorptiolämpötilan kokeita (koesarja 2) kalibrointitietojen saavuttua. Toisaalta yhden karakteristisen pisteen käyttöön perustuvilla menetelmillä (Kissinger- ja Friedman-analyysit) saadut tulokset tukevat kahden adsorptiopaikkatyypin mallin tuloksia.

Huokosdiffuusio vaikuttaa koetulosten perusteella selvästi systeemiin, mutta diffuusiokertoimen muoto jäi mallinnuksessa epäselväksi. Mallin sovitusta on hieman parempi aktivoidulla diffuusiolla kuin aktivoimattomalla diffuusiolla, mutta aktivoitumisenergian suuruus ja sen identifioiduvuus tämän aineiston perusteella on vielä tois- taiseksi epävarmaa. Toivottavasti korkean adsorptiolämpötilan kokeiden tulokset selventävät myös diffuusiokertoimen muotoa.

Tämän työn tavoitteena oli mallintaa ammoniakkin ja H-ZSM-5-zeoliitin vuorovaikutusta ja työlle asetetut tavoitteet pääosin saavutettiin. Työssä muodostettiin uudelle vakuumi-TPD-systeemille perusteltu fysikaalis-kemiallinen malli, jolle saatiin kirjoitettua toimiva numerikka. Tämän jälkeen tehtiin runsaasti alustavia laskentoja sopivia parametriarvoalueita etsittäessä. Optimointien tuloksena löydettiin yksi esimerkki mittaustuloksiin sopivasta mallista.

Luku 10

Jatkotutkimusehdotukset

Tässä työssä saadut tulokset tulee vahvistaa niin adsorptiopaikkamallin kuin huokosdiffuusiomallinkin osalta. Sen vuoksi tutkimusta jatkettaessa on tärkeää mallintaa myös korkean adsorptiolämpötilan kokeet (koesarja 2) kalibrointitietojen saavut-tua. Näin voitaneen vahvistaa matalamman adsorptiolämpötilan kokeilla (koesarja 1) saadut mallinnustulokset kahden adsorptiopaikan mallin osalta sekä toivottavasti selvittää diffuusion vaikutuksia.

Tutkimusta olisi kiinnostavaa jatkaa korkean lämpötilan kokeiden mallinnuksen li-säksi ilmanpaineessa tehtävillä TPD-kokeilla samalla näytemateriaalilla ja verrata saatuja tuloksia niin kvalitatiivisesti kuin mallinnuksenkin keinoin. Erityisen mielen-kiintoista olisi tehdä koesarja ilmanpaineessa käyttäen hyvin pitkää inerttihuuh-telua adsorptio- ja desorptiovaiheiden välissä, jotta tuloksena saataisiin vain yksi desorp-tiohuippu. Näin saatu tilanne mahdollisesti vastaisi alipainekokeiden vakumoinnilla saatua peittoastetta ja tulokset mallintamalla voitaisiin vertailla alipainesysteemillä ja ilmanpainesysteemillä saatuja tuloksia toisiinsa. Vertailevaa tutkimusta alipaine- ja ilmanpainemenetelmien välillä on jo tehty, Farneth ja Gorte [43] esittelivät kak-si eri menetelmin mitattua näytettä, toinen vakuumissa ja toinen virtaussysteemillä ilmanpaineessa. Näin saadut desorptiokäyrät olivat sangen erilaiset muodoltaan ja huippujen lämpötiloiltaan, mutta tulosten vertailua hankaloittavat erot lämmitysno-peudessa ja näytemäärässä.

Mallin optimointia tulee kehittää kokeiden painotuksessa siten, että koepisteiden lukumäärästä huolimatta jokainen koe saa saman painoarvon. Näin voitaneen välttää se, että pienimmän mittauspistemäärän malli ja koe ovat aina kauimpana toisistaan.

Viitteet

- [1] Hensen, E. M. J., de Jong, A. M., van Santen, R. A., Positron emission profiling: a study of hydrocarbon diffusivity in MFI zeolites, teoksessa *Adsorption and diffusion*, *Mol. Sieves*, osa 7, toim. H. G. Karge, J. Weitkamp, Springer, Berliini, 2008, ss. 277–328.
- [2] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 452 s.
- [3] Kresge, C. T., Dhingra, S. S., *Molecular sieves*, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, osa 16, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2009, ss. 811–853, <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/molekuhl.a01/current/pdf>, 18.2.2009.
- [4] Tanabe, K., *Solid acids and bases, their catalytic properties*, Academic Press, Tokyo, 1970, 175 s.
- [5] Jacobs, P. A., The measurement of surface acidity, teoksessa *Characterization of heterogeneous catalysts*, toim. F. Delannay, Marcel Dekker, New York, 1984, ss. 367–404.
- [6] Kijeński, J., Baiker, A., Acidic sites on catalyst surfaces and their determination, *Catal. Today* **5** (1989) 1–119.
- [7] Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., Althoff, R., The state of the art in selective catalytic reduction of NO_x by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts, *Catal. Rev.* **50** (2008) 492–531.
- [8] Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 715/2007, *Euroopan unionin virallinen lehti* **L171** (29.6.2007) 1–16.
- [9] Sanchez-Escribano, V., Montanarib, T., Buscab, G., Low temperature selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over H-ZSM-5: an IR study, *Appl. Catal., B* **58** (2005) 19–23.

- [10] Falconer, J. L., Schwarz, J. A., Temperature-programmed desorption and reaction: Applications to supported catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **25** (1983) 141–227.
- [11] Laidler, K. J., *Chemical kinetics*, 3. painos, Prentice Hall, New York, NY, 1987, 531 s.
- [12] Vannice, M. A., *Kinetics of catalytic reactions*, Springer, New York, NY, 2005, 240 s.
- [13] Anderson, J. R., Pratt, K. C., *Introduction to characterization and testing of catalysts*, Academic Press, Sydney, 1985, 457 s.
- [14] Cvetanović, R. J., Amenomiya, Y., A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts, *Catal. Rev.* **6** (1972) 21–48.
- [15] Laidler, K. J., *Chemical kinetics*, 1. painos, McGraw-Hill, New York, NY, 1950, 408 s.
- [16] Ruthven, D. M., Sorption equilibrium in microporous solids, teoksessa *Adsorption and diffusion*, *Mol. Sieves*, osa 7, toim. H. G. Karge, J. Weitkamp, Springer, Berliini, 2008, ss. 1–44.
- [17] Kanervo, J., *Kinetic analysis of temperature-programmed reactions*, väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, Espoo, 2003, 76 s.
- [18] Cvetanović, R. J., Amenomiya, Y., Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies, *Adv. Catal.* **17** (1967) 103–149.
- [19] Dumesic, J. A., Rudd, D. F., Aparicio, L. M., Rekoske, J. E., Treviño, A. A., *The microkinetics of heterogeneous catalysis*, American Chemical Society, Washington D.C., 1993, 315 s.
- [20] Kanervo, J. M., Keskitalo, T. J., Slioor, R. I., Krause, A. O. I., Temperature-programmed desorption as a tool to extract quantitative kinetic or energetic information for porous catalysts, *J. Catal.* **238** (2006) 382–393.
- [21] Wilmer, H., Genger, T., Hinrichsen, O., The interaction of hydrogen with alumina-supported copper catalysts: a temperature-programmed adsorption/temperature-programmed desorption/isotopic exchange reaction study, *J. Catal.* **215** (2003) 188–198.

- [22] Gaillard, F., Abdat, M., Joly, J., Perrard, A., An intermittent temperature-programmed desorption method for studying kinetics of desorption from heterogeneous surfaces, *Appl. Surf. Sci.* **238** (2004) 91–96.
- [23] Barrie, P. J., Analysis of temperature programmed desorption (TPD) data for the characterisation of catalysts containing a distribution of adsorption sites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1688–1696.
- [24] Makowski, W., Ogorzałek, Ł., Determination of the adsorption heat of *n*-hexane and *n*-heptane on zeolites beta, L, 5A, 13X, Y and ZSM-5 by means of quasi-equilibrated temperature-programmed desorption and adsorption (QE-TPDA), *Thermochim. Acta* **465** (2007) 30–39.
- [25] Makowski, W., Majda, D., Temperature-programmed equilibrated desorption of *n*-hexane as a tool for characterization of the microporous structure of zeolites, *Thermochim. Acta* **412** (2004) 131–137.
- [26] Redhead, P. A., Chemisorption on polycrystalline tungsten. Part 1. - Carbon monoxide, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 641–656.
- [27] Hansen, E. W., Neurock, M., Modeling surface kinetics with first-principles-based molecular simulation, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 3411–3421.
- [28] Wagloehner, S., Reichert, D., Leon-Sorzano, D., Balle, P., Geiger, B., Kureti, S., Kinetic modeling of the oxidation of CO on Fe₂O₃ catalyst in excess of O₂, *J. Catal.* **260** (2008) 305–314.
- [29] Strunk, J., d’Alnoncourt, R. N., Bergmann, M., Litvinov, S., Xia, X., Hinrichsen, O., Muhler, M., Microkinetic modeling of CO TPD spectra using coverage dependent microcalorimetric heats of adsorption, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 1556–1565.
- [30] Finke, T., Gernsbeck, M., Eisele, U., Vincent, C., Hartmann, M., Kureti, S., Bockhorn, H., Numerical modelling of the adsorption and thermal desorption of NH₃ on ZrO₂, *Thermochim. Acta* **473** (2008) 32–39.
- [31] Dumesic, J. A., Huber, G. W., Boudart, M., Rates of catalytic reactions, teoksessä *Handbook of heterogeneous catalysis*, osa 3, toim. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, 2. painos, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008, ss. 1445–1462.

- [32] Stoltze, P., Nørskov, J. K., Theoretical modeling of catalytic reactions, teoksessa *Handbook of heterogeneous catalysis*, osa 3, toim. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, 2. painos, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008, ss. 1479–1492.
- [33] Weitkamp, J., Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* **131** (1999) 175–188.
- [34] Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, John Wiley & Sons, New York, 1974, ss. 4–5.
- [35] Ciullo, P. A., *Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary*, Knovel, Norwich, NY, 2001, <http://www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=389>, 15.1.2009.
- [36] Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Liebau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R. A., Tillmanns, E., Vezzalini, G., Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names, *Can. Mineral.* **35** (1997) 1571–1606.
- [37] Chen, N. Y., Degnan, Jr., T. F., Smith, C. M., *Molecular transport and reaction in zeolites: Design and application of shape selective catalysts*, VCH, New York, NY, 1994, 309 s.
- [38] Lobo, R. F., Introduction to the structural chemistry of zeolites, teoksessa *Handbook of zeolite science and technology*, toim. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, ss. 65–90.
- [39] Wallau, M., Schuchardt, U., Catalysis by metal containing zeolites. I: Basic sites, *J. Braz. Chem. Soc.* **6** (1995) 393–403.
- [40] Karge, H. G., Concepts and analysis of acidity and basicity, teoksessa *Handbook of heterogeneous catalysis*, osa 2, toim. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, 2. painos, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008, ss. 1096–1122.
- [41] Gorte, R. J., Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts, *Catal. Today* **28** (1996) 405–414.
- [42] Cardona Martínez, N., Dumesic, J. A., Thermochemical characterization, teoksessa *Handbook of heterogeneous catalysis*, osa 2, toim. G. Ertl, H. Knözinger,

- F. Schüth, J. Weitkamp, 2. painos, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008, ss. 1122–1135.
- [43] Farneth, W. E., Gorte, R. J., Methods for characterizing zeolite acidity, *Chem. Rev.* **95** (1995) 615–635.
- [44] Lercher, J. A., Jentys, A., Brait, A., Catalytic test reactions for probing the acidity and basicity of zeolites, teoksessa *Acidity and basicity*, *Mol. Sieves*, osa 6, toim. H. G. Karge, J. Weitkamp, Springer, Berliini, 2008, ss. 153–212.
- [45] White, J. L., Truitt, M. J., Heterogeneous catalysis in solid acids, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **51** (2007) 139–154.
- [46] Karge, H. G., Kärger, J., Application of IR spectroscopy, IR microscopy, and optical interference microscopy to diffusion in zeolites, teoksessa *Adsorption and diffusion*, *Mol. Sieves*, osa 7, toim. H. G. Karge, J. Weitkamp, Springer, Berliini, 2008, ss. 135–206.
- [47] Brändle, M., Sauer, J., Acidity differences between inorganic solids induced by their framework structure. A combined quantum mechanics/molecular mechanics ab initio study on zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 1556–1570.
- [48] Parrillo, D. J., Lee, C., Gorte, R. J., Heats of adsorption for ammonia and pyridine in H-ZSM-5: evidence for identical Brønsted-acid sites, *Appl. Catal., A* **110** (1994) 67–74.
- [49] Kyrilidis, A., Cook, S. J., Chakraborty, A. K., Bell, A. T., Theodorou, D. N., Electronic structure calculations of ammonia adsorption in H-ZSM-5 zeolites, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1505–1515.
- [50] Costa, C., Dzikh, I. P., Lopes, J. M., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., Activity–acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations, *J. Mol. Catal. A: Chem* **154** (2000) 193–201.
- [51] Forni, L., Vatti, F. P., Ortoleva, E., Temperature-programmed desorption–diffusion of ammonia in molecular sieves. V. ZSM-5 zeolite, *Microporous Mater.* **3** (1995) 367–375.
- [52] Hunger, B., Heuchel, M., Clark, L. A., Snurr, R. Q., Characterization of acidic OH groups in zeolites of different types: An interpretation of NH₃-TPD results in the light of confinement effects, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 3882–3889.

- [53] Masuda, T., Fujikata, Y., Ikeda, H., Matsushita, S., Hashimoto, K., A method for calculating the activation energy distribution for desorption of ammonia using a TPD spectrum obtained under desorption control conditions, *Appl. Catal., A* **162** (1997) 29–40.
- [54] Weber, R. W., Fletcher, J. C. Q., Möller, K. P., O'Connor, C. T., The characterization and elimination of the external acidity of ZSM-5, *Microporous Mater.* **7** (1996) 15–25.
- [55] Bagnasco, G., Improving the selectivity of NH_3 TPD measurements, *J. Catal.* **159** (1996) 249–252.
- [56] Rodríguez-González, L., Hermes, F., Bertmer, M., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Simon, U., The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH_3 -TPD and ^{27}Al -MAS-NMR spectroscopy, *Appl. Catal., A* **328** (2007) 174–182.
- [57] Costa, C., Lopes, J. M., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., Activity–acidity relationship in zeolite Y, Part 2. Determination of the acid strength distribution by temperature programmed desorption of ammonia, *J. Mol. Catal. A: Chem* **144** (1999) 221–231.
- [58] Suzuki, K., Takayuki, N., Katada, N., Niwa, M., IRMS-TPD of ammonia: Direct and individual measurement of Brønsted acidity in zeolites and its relationship with the catalytic cracking activity, *J. Catal.* **250** (2007) 151–160.
- [59] Tago, T., Okubo, Y., Mukai, S., Tanaka, T., Masuda, T., Simultaneous characterization of acidic and basic properties of solid catalysts by a new TPD method and their correlation to reaction rates, *Appl. Catal., A* **290** (2005) 54–64.
- [60] Niwa, M., Katada, N., Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia, *Catal. Surv. Jpn.* **1** (1997) 215–226.
- [61] Matsuura, H., Katada, N., Niwa, M., Additional acid site on HZSM-5 treated with basic and acidic solutions as detected by temperature-programmed desorption of ammonia, *Microporous Mesoporous Mater.* **66** (2003) 283–296.
- [62] Lónyi, F., Valyon, J., On the interpretation of the NH_3 -TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microporous Mesoporous Mat.* **47** (2001) 293–301.

- [63] Le Van Mao, R., Al-Yassir, N., Lu, L., Vu, N., Fortier, A., New method for the study of surface acidity of zeolites by NH_3 -TPD, using a pH-meter equipped with an ion selective electrode, *Catal. Lett.* **112** (2006) 13–18.
- [64] Wang, K., Wang, X., Comparison of catalytic performances on nanoscale HZSM-5 and microscale HZSM-5, *Microporous Mesoporous Mater.* **112** (2008) 187–192.
- [65] Koch, K., Hunger, B., Klepel, O., Heuchel, M., A new method of analysing temperature-programmed desorption (TPD) profiles using an extended integral equation, *J. Catal.* **172** (1997) 187–193.
- [66] Katada, N., Igi, H., Kim, J.-H., Niwa, M., Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5969–5977.
- [67] Hunger, B., von Szombathely, M., Hoffmann, J., Bräuer, P., Characterization of the acidic properties of zeolites by means of temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia, calculation of distribution functions of the desorption energy, *J. Therm. Anal.* **44** (1995) 293–303.
- [68] Costa, C., Lopes, J. M., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., Activity–acidity relationship in zeolite Y, Part 3. Application of Brönsted type equations, *J. Mol. Catal. A: Chem* **144** (1999) 233–238.
- [69] Niwa, M., Katada, N., Sawa, M., Murakami, Y., Temperature-programmed desorption of ammonia with readsorption based on the derived theoretical equation, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8812–8816.
- [70] Miyamoto, T., Katada, N., Kim, J.-H., Niwa, M., Acidic property of MFI-type gallosilicate determined by temperature-programmed desorption of ammonia, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6738–6745.
- [71] Niwa, M., Suzuki, K., Katada, N., Kanougi, T., Atoguchi, T., Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 18749–18757.
- [72] Tarfaoui, A., *Modelling the kinetics of reduction by temperature programming*, väitöskirja, Delft University of Technology, Delft, 1996, 177 s.

- [73] Kanervo, J. M., Krause, A. O. I., Kinetic analysis of temperature-programmed reduction: Behavior of a $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9778–9784.
- [74] Felix, S. P., Savill-Jowitt, C., Brown, D. R., Base adsorption calorimetry for characterising surface acidity: a comparison between pulse flow and conventional “static” techniques., *Thermochim. Acta* **433** (2005) 59–65.
- [75] Sjövall, H., Blint, R. J., Olsson, L., Detailed kinetic modeling of NH_3 and H_2O adsorption, and NH_3 oxidation over Cu-ZSM-5, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1393–1405.
- [76] Vedrine, J. C., Auroux, A., Coudurier, G., Combined physical techniques in the characterization of zeolite ZSM-5 and ZSM-11 acidity and basicity, teoksessa *Catalytic materials: Relationship between structure and reactivity, ACS Symposium Series*, osa 248, toim. T. E. Whyte, Jr., R. A. Dalla Betta, E. G. Derouane, R. T. K. Baker, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984, ss. 253–273.

Liite A

Kinetiikan ja partikkelin diskretoinnin johto

Tuomo Keskitalon vuonna 2004 kirjoittamien johtojen pohjalta muokannut Sonja Kouva vuonna 2009 partikkelitasetta ytimessä ja diskretointiosaa.

Simulointimallissa kuvataan adsorptio-desorptioilmiötä. Partikkelit ovat pallomaisia, ja partikkelin sisällä esiintyy säteen suuntaisia vaihteluja. Lisäksi käsitellään joitain yksinkertaistuksia ja muutoksia systeemiin.

Positiiviset suunnat

Positiiviset suunnat on tässä määritetty desorption suuntaa vastaaville ilmiöille, eli

- reaktorissa sisääntulo \rightarrow ulostulo
- katalyytissä ydin \rightarrow kuori
- katalyytissä pinta \rightarrow kaasufaasi
- reaktioissa desorptiolle.

Kinetiikka

Adsorption ja desorption nopeus määrittävät reaktionopeuden (*engl.* intrinsic kinetics), joka on tässä esitettyä pinnan peittoasteen θ_A muutoksen avulla

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a c_A (1 - \theta_A) - k_d \theta_A, \quad (\text{A.1})$$

LIITE A. KINETIIKAN JA PARTIKKELIN DISKRETOINNIN JOHTO

jossa k_a ja k_d ovat adsorptio- ja desorptionopeusvakiot. A:n desorption reaktionopeus r'_A (mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹) on suhteessa peittoasteen muutokseen

$$r'_A = -N_{tot} \frac{d\theta_A}{dt}, \quad (\text{A.2})$$

jossa N_{tot} on aktiivisten paikkojen tiheys katalyytissä, mol/g_{cat}.

Partikkelin tase

Tase muodostetaan partikkelin sisällä "kuorikerrokselle", säde $[r, r + \Delta r]$.

$$\frac{dn_A}{dt} = 4\pi r^2 W_{Ap}|_r - 4\pi r^2 W_{Ap}|_{r+\Delta r} + r'_A \rho_p 4\pi r_m^2 \Delta r, \quad (\text{A.3})$$

jossa W_{Ap} = aineen A vuo (mol s⁻¹ m⁻²) partikkelin sisällä ja ρ_p on partikkelitiheys (sisältää huokokset) (g_{cat} m⁻³). Tasealueen tilavuus on

$$\Delta V = 4\pi r_m^2 \Delta r, \quad (\text{A.4})$$

josta kaasufaasin tilavuus on

$$\Delta V_{gas} = \Delta V \epsilon_p, \quad (\text{A.5})$$

jossa ϵ_p on partikkelin porositeetti eli tyhjän tilavuuden osuus koko tilavuudesta. Moolimäärä tasealueessa on suhteessa kaasufaasin tilavuuteen:

$$n = c \Delta V_{gas} \Rightarrow dn = dc \Delta V \epsilon_p. \quad (\text{A.6})$$

Sijoitus:

$$\frac{dc}{dt} \Delta V \epsilon_p = 4\pi r^2 W_{Ap}|_r - 4\pi r^2 W_{Ap}|_{r+\Delta r} + r'_A \rho_p 4\pi r_m^2 \Delta r \quad || : (-\Delta V) \quad (\text{A.7})$$

$$\Rightarrow -\epsilon_p \frac{dc}{dt} = \frac{1}{r_m^2} \left(\frac{W_{Ap} r^2|_{r+\Delta r} - W_{Ap} r^2|_r}{\Delta r} \right) - r'_A \rho_p \quad (\text{A.8})$$

Aineensiirto tapahtuu partikkelin sisällä diffuusion avulla

$$W_{Ap} = -D_e \frac{dc_A}{dr}. \quad (\text{A.9})$$

LIITE A. KINETIIKAN JA PARTIKKELIN DISKRETOINNIN JOHTO

$$\frac{W_{Ap}r^2|_{r+\Delta r} - W_{Ap}r^2|_r}{\Delta r} \rightarrow \frac{d(W_{Ap}r^2)}{dr} = -D_e \frac{d\left(\frac{dc_A}{dr}r^2\right)}{dr} = -D_e \left(r^2 \frac{d^2c_A}{dr^2} + 2r \frac{dc_A}{dr} \right). \quad (\text{A.10})$$

Sijoitetaan saatu tulos yhtälöön A.8 ja kerrotaan -1:llä

$$\Rightarrow \quad \epsilon_p \frac{dc}{dt} = \frac{D_e}{r_m^2} \left(r^2 \frac{d^2c_A}{dr^2} + 2r \frac{dc_A}{dr} \right) + r'_A \rho_p \quad (\text{A.11})$$

$$r_m \approx r \quad \Rightarrow \quad \epsilon_p \frac{dc}{dt} = D_e \left(\frac{d^2c_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_A}{dr} \right) + r'_A \rho_p \quad (\text{A.12})$$

Muutetaan dimensiottomaan muotoon sijoituksella

$$r = R_p z \Rightarrow dr = R_p dz \quad (\text{A.13})$$

$$\Rightarrow \quad \epsilon_p \frac{dc}{dt} = D_e \left(\frac{d^2c_A}{R_p^2 dz^2} + \frac{2}{R_p z} \frac{dc_A}{R_p dz} \right) + r'_A \rho_p = \frac{D_e}{R_p^2} \left(\frac{d^2c_A}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dc_A}{dz} \right) + r'_A \rho_p \quad (\text{A.14})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{d^2c_A}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{dc_A}{dz} \right) + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p} \quad (\text{A.15})$$

Yhtälö A.15 on myös yhden partikkelin simulointimallin peruskaava. Partikkelitase ytimessä saadaan l'Hôpitalin säännön

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{2}{z} \frac{dc_A}{dz} = 2 \frac{d^2c_A}{dz^2} \quad (\text{A.16})$$

avulla ja sijoittamalla tulos yhtälöön A.15 saadaan

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{dc(z,t)}{dt} = \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{d^2c_A}{dz^2} + 2 \frac{d^2c_A}{dz^2} \right) + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p} = 3 \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \frac{d^2c_A}{dz^2} + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p} \quad (\text{A.17})$$

Diskretointi

Säteen suuntainen diskretointi keskeisdifferensseillä, indeksi m (m=1 partikkelin ytimessä ja m=M ulkopinnalla), jakoväli Δz . Kun m=[2,M-1]

$$\left. \frac{dc_{A,m}(t)}{dt} \right|_x = \frac{D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{c_{m-1} - 2c_m + c_{m+1}}{\Delta z^2} + \frac{1}{z} \frac{c_{m+1} - c_{m-1}}{\Delta z} \right) + \frac{r'_A \rho_p}{\epsilon_p}. \quad (\text{A.18})$$

LIITE A. KINETIIKAN JA PARTIKKELIN DISKRETOINNIN JOHTO

Ytimessä

$$\left. \frac{dc_{A,1}(t)}{dt} \right|_x = \frac{3D_e}{R_p^2 \epsilon_p} \left(\frac{2c_2 - 2c_1}{\Delta z^2} \right) + \frac{r'_{Ap}}{\epsilon_p} \quad (\text{A.19})$$

Pinnalla voidaan approksimoida tarvittaessa

$$\frac{d^2 c_{A,M}(t)}{dt^2} \approx \frac{d^2 c_{A,M-1}(t)}{dt^2} \quad \frac{dc_{A,M}(t)}{dt} \approx \frac{dc_{A,M-1}(t)}{dt}. \quad (\text{A.20})$$

